

Année 1966

N° d'ordre : 395

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-sciences

Mention Sciences Appliquées

PAR

André ARCIS

Ingénieur chimiste I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des halogénures
primaires alpha-acétyléniques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 2 Juillet 1966
devant la commission d'examen

MM. J. COLONGE

Ch. EYRAUD }
R. GELIN }

Président

Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-sciences

Mention Sciences Appliquées

PAR

André ARCIS

Ingénieur chimiste I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des halogénures primaires alpha-acétyléniques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 2 Juillet 1966

devant la commission d'examen

MM. J. COLONGE

Président

Ch. EYRAUD }

Membres du Jury

R. GELIN }

THÈSES

présentées

à l'UNIVERSITÉ DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur en sciences

par M. J. G. G. G.

ANALYSE

de la



de la

Contribution à l'étude des hétérogènes

primaires alpha-acétyléniques

par M. J. G. G.

présentée en vue de l'obtention

du grade de Docteur en sciences

par M. J. G. G.

par M. J. G. G.

de la

UNIVERSITÉ

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

MM. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie Organique
JANIN	Physique Générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée

MM.	SARAZIN	Physique Nucléaire
	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire Théorique
	DREUX	Chimie Organique
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie Analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique Nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID	Géologie Générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	LEGAY	Biologie Animale

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie Générale
	PONASSE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique C.S.U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle	GAUTHERON	Chimie Biologique
	DESCOTES	Chimie Organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique Générale
	LEMOIGNE	Botanique
	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des fluides
	MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM.	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie Générale
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	SCHMITT	Physique C.P.E.M.
	LAURENT	Chimie Organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
	PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

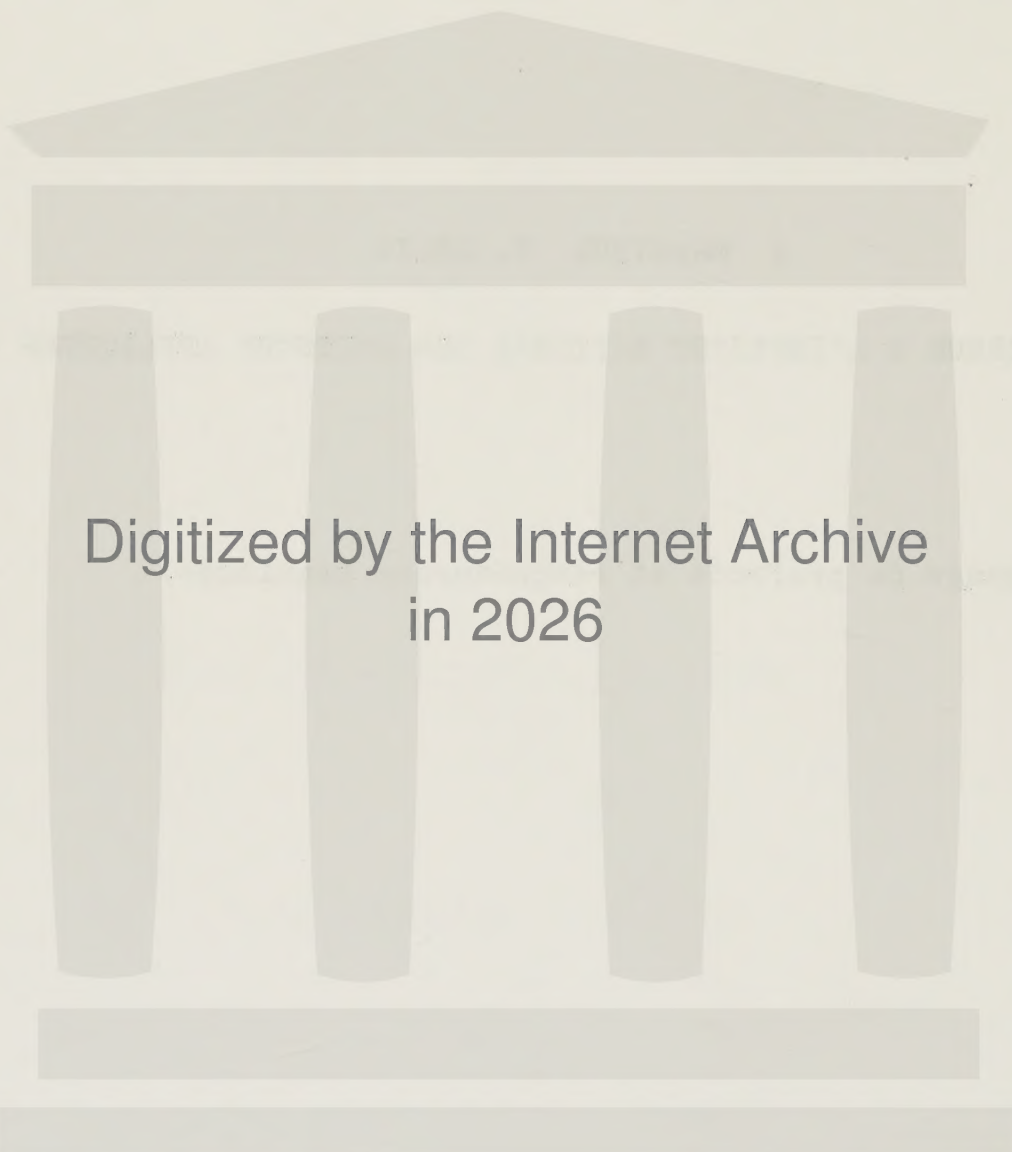
Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A MONSIEUR R. GELIN

PROFESSEUR A L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Témoignage de profonde et respectueuse gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0001

A MES PARENTS

Témoignage de ma profonde reconnaissance pour l'aide et les encouragements qu'ils m'ont sans cesse apportés au cours de mes études.

A MA FEMME

Ses encouragements m'ont été très précieux.

A PHILIPPE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A V A N T P R O P O S

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur R.GELIN.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous proposant ce travail et la bienveillance avec laquelle il a guidé nos recherches.

Nous remercions Monsieur le Professeur J.COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury d'examen.

Nous exprimons aussi nos remerciements à Monsieur le Professeur CH.EYRAUD, Directeur du Département de Mécanique de l'I.N.S.A., pour avoir bien voulu faire partie de notre jury.

Pendant l'élaboration de ce travail Madame S.GELIN, Maître Assistante à l'I.N.S.A.; n'a cessé de nous prodiguer ses encouragements et ses conseils judicieux, nous faisant profiter de sa riche expérience. Qu'elle trouve ici le témoignage de notre très profonde reconnaissance.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur J.ROBIN pour l'accueil que nous avons trouvé dans son laboratoire de Chimie Industrielle à l'I.N.S.A.

Que Madame M.BREANT, Chargée de Recherches au C.N.R.S., qui ne nous a épargné si son temps ni ses conseils, trouve ici l'hommage de notre reconnaissance.

Monsieur G.KRAEUTLER nous a apporté une aide précieuse au cours de la réalisation de ce travail. Qu'il en soit très sincèrement remercié.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Nous associons à nos remerciements le personnel du Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. et de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon, et particulièrement Monsieur SEME pour sa collaboration aussi amicale que dévouée.

Nous tenons à remercier Monsieur DUPLAN pour sa précieuse collaboration dans l'interprétation des spectres de RMN.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre très sincère amitié.

I N T R O D U C T I O N

Nos travaux ont été consacrés d'une part à l'étude d'halogénures primaires α -acétyléniques du type $R-CH_2-C\equiv C-CH_2X$ et d'autre part à leur utilisation en synthèse, ces composés organiques permettant d'introduire une chaîne hydrocarbonée acétylénique dans des molécules diverses.

Les halogénures ont été préparés facilement à partir des alcools primaires α -acétyléniques correspondants.

Nous nous sommes proposés, dans la série des chlorures, de déterminer l'influence du radical R sur la mobilité de l'atome de chlore, en étudiant d'une part la cinétique de la réaction de substitution de l'atome de chlore par un atome d'iode, et d'autre part la réduction polarographique de ces chlorures.

Dans le but de comparer l'influence d'une triple liaison à celle d'une double liaison sur la basicité des amines, nous avons préparé à partir du bromo-1 phényl-4 butyne-2, plusieurs amines α -acétyléniques que nous avons hydrogénées partiellement et totalement en amines cis éthyléniques et saturées correspondantes. Nous avons mesuré le pK_H de ces trois catégories d'amines.

Nous avons condensé, dans les conditions de la réaction de REFORMATSKY, les bromures primaires α -acétyléniques sur des aldéhydes, des cétones et l'orthoformiate d'éthyle, cette dernière réaction nous ayant permis de mettre au point une nouvelle méthode de préparation des acétals β -acétyléniques.

Dans une dernière partie nous avons condensé nos halogénures sur des composés possédant un groupement méthylène actif.

P R E M I E R E P A R T I E

PREPARATION D'ALCOOLS PRIMAIRES α -ACETYLENIQUES

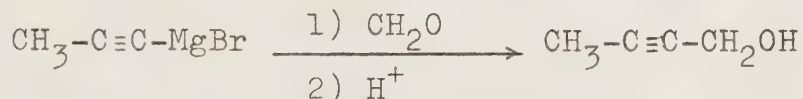
ET D'HALOGENURES PRIMAIRES α -ACETYLENIQUES

C H A P I T R E I

PREPARATION DU BUTYNE-2 OL-1

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Le butyne-2 ol-1 a été préparé pour la première fois en 1925, par YVON (1) par action du formol sur le magnésien du propyne, suivie d'une hydrolyse acide.



Actuellement, des méthodes de préparation peuvent être classées en trois catégories:

1) A partir du propyne, préparation du dérivé magnésien en solution étherée, puis action du formol gazeux et hydrolyse acide.

Les rendements obtenus sont bons: SCHULTE (2) et SMETS (3).

La méthode peut être généralisée à la préparation d'alcools du type $\text{RC}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$ à partir de l'acétylénique vrai correspondant (3).

2) A partir de l'alcool primaire α -éthylénique de même condensation en carbone.

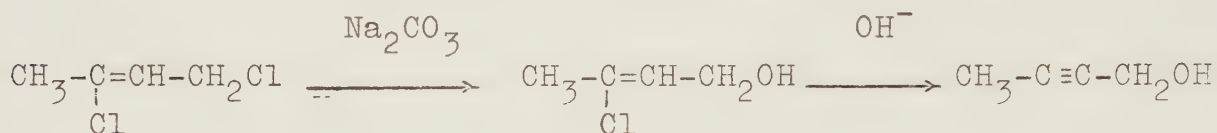
ASHWORTH (4) additionne le chlore sur le butène-2 ol-1, puis traitant le dichloro-2,3 butanol obtenu par l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide obtient le butyne-2 ol-1 avec un rendement de 50%.

3) A partir du dichloro-2,4 butène-2.

C'est la méthode qui a fait l'objet des plus nombreuses publications (5) à (12).

Dans un premier temps on prépare le chloro-3 butène-2 ol-1 par action d'une solution aqueuse à 5% de carbonate de sodium sur le dichloro-2,4 butène-2. Puis cet alcool chloroéthylénique est déchlorhydraté par traitement à chaud avec une solution aqueuse ou alcoolique de soude ou de potasse.

Le rendement le plus élevé a été obtenu par ETTLINGER (12) qui utilisait une solution à 30 % de potasse alcoolique.



Au cours de nos travaux nous avons préparé le butyne-2 ol-1 par deux méthodes, la première étant une variante de la méthode proposée par SCHULTE (2) et SMETS (3) à partir du magnésien du propyne, la seconde étant une méthode nouvelle à partir de l'alcool propargylique dont nous avons substitué le H acétylénique par le radical CH_3 .

lère méthode.

Le premier stade de la synthèse a été la préparation du propyne à partir de l'acétylène.

Nous avons fait réagir le sulfate de méthyle sur le dérivé monosodé de l'acétylène.

La préparation de l'acétylure de sodium a fait l'objet de nombreux travaux.

Dès 1866, BERTHELOT (13) remarquait que l'acétylène attaque le sodium métallique, mais que l'acétylure formé en surface paralyse la réaction.

MATIGNON (14) réalisa la préparation de cet acétylure à partir du métal fondu soumis à une forte agitation dans un courant de C_2H_2 . Le sodium peut être fondu sous xylène (15).

L'utilisation de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide est due à MOISSAN (16), et ce procédé a été repris et modifié par VAUGHN, HENNION, VOGT et NIEUWLAND (17).

En 1957 RUTLEDGE (18)(19) a étudié systématiquement les divers solvants permettant la réaction directe entre l'acétylène et le sodium. Il a retenu essentiellement le xylène entre 100 et 120°.

NORMANT (20) prépare l'acétylure de sodium par voie directe, la technique à base de NaNH_2 dans NH_3 liquide présentant des inconvénients d'ordre expérimental. Cet auteur a constaté que l'emploi du tétrahydrofur comme solvant permet de réaliser la métallation de C_2H_2 de façon très satisfaisante à partir de sodium très divisé. La réaction a lieu à température ordinaire, elle est exothermique et rapide.

Nous avons adopté cette méthode (20) et (21).
Le sulfate de méthyle réagit facilement sur l'acétylure de sodium pour donner du propyne (22).



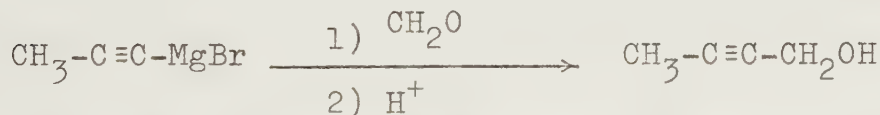
SCHULTE (2) obtient le propyne par action du bromure de méthyle sur l'acétylure de sodium.

Le propyne ainsi formé est envoyé dans une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium.



Cette préparation du magnésien d'un acétylénique vrai est très connue (1)(2)(3)(23)(24)(25)(26).

Dans une dernière étape on condense le formol sur le magnésien acétylénique:



Cette réaction a elle aussi été très utilisée (1)(2)(3)(25) à (31).

2me méthode.

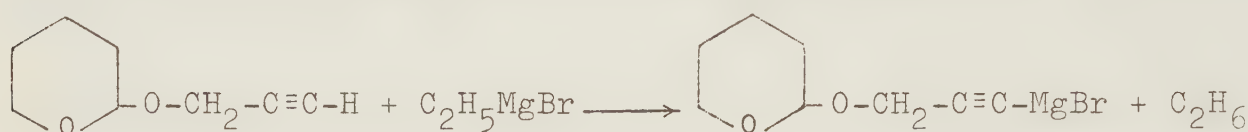
On substitue le H acétylénique de l'alcool propargylique par un radical CH_3 , en passant par l'intermédiaire d'un magnésien puis action d'un agent alcoylant.

Le groupement hydroxyle de l'alcool propargylique est protégé de l'action du magnésien par étherification préalable par le dihydro-

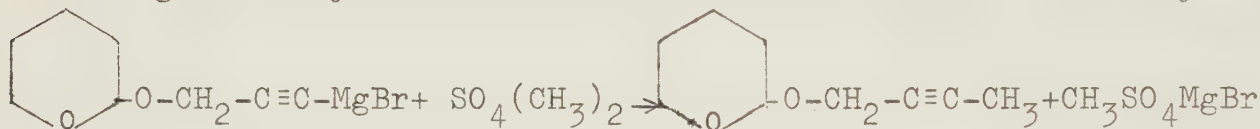
pyranne, l'éther étant préparé très aisément par action directe de l'alcool sur le dihydropyranne en présence de traces d'ions H^+ (32)(33)(34)(35).



Le magnésien est préparé par action du propargyloxytétrahydropyranne sur une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium.



Comme agent alcoylant nous avons utilisé le sulfate de méthyle (36).



L'alcool est régénéré à partir de son éther par action d'un acide dilué:

- par H_2SO_4 dilué à température ambiante: rendement faible 10 %
- par l'acide p.toluène sulfonique en solution méthanolique (39) (40). Les résultats donnés par cette méthode sont médiocres.
- par HCl dilué en milieu hydroalcoolique:
Nous avons obtenu par cette méthode un rendement voisin de 40%.

B. PARTIE EXPERIMENTALE

I°/ MODE OPERATOIRE GENERAL A PARTIR DE L'ACETYLENE.

a) Préparation de l'acétylure de sodium.

Dans un ballon de 3000 ml muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome de 250 ml, d'une gaine thermométrique, d'un tube d'arrivée de gaz terminé par un disque de verre fritté et d'une agitation centrale (vibreux), on place 138 g (6 atomes-grammes) de sodium finement divisé et 1000 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le sodium divisé a été obtenu préalablement par agitation vigoureuse d'une suspension de sodium fondu dans du xylène.

Après avoir purgé l'appareillage par un courant d'azote, on fait arriver un courant d'acétylène avec un débit de 10 à 15 litres/heure. Avant d'arriver au réacteur, l'acétylène passe dans deux flacons laveurs contenant une solution concentrée de bisulfite de sodium, ce qui permet d'éliminer les traces d'acétone présentes dans le gaz, puis dans un troisième flacon contenant une solution de soude saturée de chlorure de sodium et refroidie à -20° , cette solution absorbant le SO_2 cédé au gaz par les laveurs précédents. L'acétylène sort de ce 2^e dernier flacon laveur par un réfrigérant ascendant dans lequel circule une saumure à -20°C , puis passe sur une colonne desséchante de chlorure de calcium avant d'arriver au réacteur.

La réaction entre l'acétylène et le sodium est quasi instantanée la température montant rapidement à $45-48^{\circ}$, valeur à laquelle on la maintient pendant toute la durée de la réaction. L'acétylure formé est blanc. Le courant d'acétylène est coupé quand la température baisse à 35° . L'opération dure quelques heures.

b) Préparation du propyne et de son magnésien.

On prépare 6 moles de bromure d'éthylmagnésium dans trois ballons de 2000 ml, munis d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant et d'un tube d'arrivée de gaz, à raison de 2,5, 2 et 1,5 moles de magnésien par ballon. Les trois ballons sont reliés en série, le tube d'arrivée de gaz du premier ballon étant relié à l'extrémité libre du réfrigérant du réacteur contenant l'acétylure de sodium. On purge l'installation par un courant d'azote sec.

On additionne goutte à goutte 800 g (6,3 moles) de sulfate de méthyle à la suspension d'acétylure dans le THF. La réaction exothermique se développe, entretenant le reflux du THF pendant toute l'addition, qui se fait avec agitation vigoureuse du milieu réactionnel.

Le propyne formé barbotte successivement dans les trois solutions magnésiennes où il est progressivement absorbé et transformé en son magnésien.

Le milieu réactionnel du réacteur se prend en masse vers la fin de l'addition du sulfate de méthyle. On chauffe alors à 100-120° (ne pas dépasser 140°) après avoir coupé le circuit réfrigérant et éliminé ainsi le THF dans le premier ballon contenant la solution magnésienne. Les magnésiens sont ensuite portés à reflux pendant une heure.

c) Action de CH_2O sur $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C-MgBr}$.

Le formol gazeux est obtenu par dépolymérisation du trioxyméthylène à 105-110°. Le formol est véhiculé successivement dans ces solutions. On dépolymérise deux fois la quantité théorique de trioxyméthylène.

Après hydrolyse par H_2SO_4 glacé, décantation des couches étherées, lavage avec une solution concentrée de Na_2CO_3 , puis à l'eau, séchage sur K_2CO_3 , on chasse l'éther à pression ordinaire, et on distille sous vide le produit organique recherché.

butyne-2 ol-1



A partir de 6 atomes-grammes de sodium on recueille 84 g (1,2 mole) de butyne-2 ol-1.

Rendement: 20 %

Liquide incolore. $\text{Eb}_{15} = 48-50^\circ$ Littérature (1) $\text{Eb}_{14} = 52-3^\circ$

(2) $\text{Eb}_{100} = 78-80^\circ$

$n_D^{20} = 1,4540$ Littérature (3) $n_D^{20} = 1,4529$

(35) $n_D^{20} = 1,4518$

$d_{25}^{25} = 0,943$ $d_4^{25} = 0,940$

Littérature (3) $d = 0,937$

Analyse: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$; Calc. % : C 68,54 H 8,63

Tr : 68,22 8,61

p.nitrobenzoate

Cristaux blancs : F = 81,5 - 82° (alcool)

Analyse : $C_{11}H_9O_4N$; Calc. % : C 60,27 H 4,14 N 6,39

Tr : 60,15 4,18 6,26

phényluréthane :

Cristaux blancs. F = 69-70° (hexane)

Analyse: $C_{11}H_{11}O_2N$; Calc. % : C 69,82 H 5,86 N 7,40

Tr : 69,72 5,90 7,45

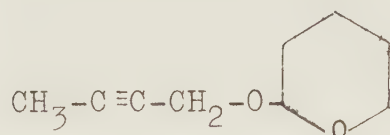
2°/ MODE OPERATOIRE GENERAL A PARTIR DU PROPYNE-2 OL-1.

a) Dans un premier temps nous bloquons la fonction alcool en l'éthérifiant par le dihydropyranne.

Nous utilisons la méthode proposée par JONES et MANN (33), qui consiste à additionner l'alcool au dihydropyranne en présence de 1 à 2 ml d'acide chlorhydrique concentré. La réaction est exothermique et on doit refroidir afin de ne pas dépasser 60°. Après lavage du milieu réactionnel avec une solution de carbonate de sodium, on distille le propargyloxytétrahydropyranne, obtenu avec un rendement de 90 à 95 %.

b) Dans un ballon de 3000 ml muni d'une agitation centrale, d'une boule à brome de 250 ml et d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium, on place 60,5 (2,5 atomes-grammes) de magnésium en copeaux et 500 ml de THF anhydre. On ajoute goutte à goutte 275 g (2,5 moles) de bromure d'éthyle en solution dans 800 ml de THF anhydre. Quand l'addition est terminée, on maintient l'agitation pendant une demi-heure. Puis on ajoute 280 g (2 moles) de propargyloxytétrahydropyranne, en agitant vigoureusement le milieu réactionnel. On chauffe ensuite à reflux pendant 1 heure.

On ajoute alors lentement 315 g (2,5 moles) de sulfate de méthyle. Après quoi le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement du milieu réactionnel on hydrolyse par un acide dilué froid, ou par une solution concentrée de chlorure d'ammonium. On décante la couche organique, et la couche aqueuse est extraite trois fois avec 200 ml d'éther. Les couches organiques réunies sont lavées une fois avec une solution de carbonate de sodium, puis à l'eau. Après séchage de la solution étherée sur carbonate de potassium, on distille l'éther et le THF à pression ordinaire, puis à pression réduite le composé organique recherché.

(butyne-2 oxy)-2 tétrahydropyranne $C_9H_{14}O_2$ 

A partir de 280 g (2 moles) de propargyloxytétrahydropyranne, on recueille 155 g (1 mole) de (butyne-2 oxy)-2 tétrahydropyranne.

Rendement: 50 %.

Liquide incolore $E_b_{20} = 98-101^\circ$

$n_D^{25} = 1,4640$ $d_{25}^{25} = 0,997$ $d_4^{25} = 0,994$

Analyse: $C_9H_{14}O_2$; Calc. % : C 70,10 H 9,15

Tr : 70,08 8,96

c) Hydrolyse du (butyne-2 oxy)-2 tétrahydropyranne.

α) Par H_2SO_4 dilué froid (32).

Dans un ballon de 1000 ml on place 200 g (1,3 mole) de (butyne-2 oxy)-2 tétrahydropyranne, refroidi à 0° . On ajoute un mélange de 50 mld' H_2SO_4 concentré et 400 ml H_2O , à froid.

On agite vigoureusement en laissant revenir à température ambiante. Le milieu réactionnel est alors extrait 4 fois avec 150 ml d'éther. Les phases étherées réunies sont lavées avec une solution de Na_2CO_3 puis à l'eau. Après séchage de la solution étherée sur K_2CO_3 , on distille l'éther à pression ordinaire, puis à pression réduite le composé organique recherché.

On recueille 9,1 g (0,13 mole) de butyne-2 ol-1. Rendement: 10 %.

β) Par HCl en milieu hydroalcoolique.

Dans un ballon de 2000 ml muni d'un réfrigérant ascendant on place 154 g (1 mole) de (butyne-2 oxy)-2 tétrahydropyranne, 500 ml d'eau, 500 ml d'éthanol et 50 ml d'acide chlorhydrique concentré.

On porte à reflux pendant 3 heures, puis on chasse la majeure partie de l'alcool. Après refroidissement on extrait le milieu réactionnel 4 fois avec 150 ml d'éther. Les couches étherées réunies sont lavées avec une solution de Na_2CO_3 , puis à l'eau et séchées sur K_2CO_3 . Après distillation de l'éther à pression ordinaire, on recueille à pression réduite le composé recherché.

On obtient 28 g (0,4 mole) de butyne-2 ol-1. Rendement: 40 %.

C H A P I T R E I I

PREPARATION DU DICHLORO-1,4 BUTYNE-2 ET

DU CHLORO-1 BUTYNE-2 OL-4

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Le dichloro-1,4 butyne-2 présente un grand intérêt pour la synthèse de composés acétyléniques divers, permettant éventuellement l'accès à leurs homologues éthyléniques cis ou trans par réduction catalytique ou chimique de la triple liaison.

Il a été préparé pour la première fois en 1947 par JOHNSON(41) par action, à température ordinaire, du chlorure de thionyle sur le butyne-2 diol-1,4 dans la pyridine.

Depuis, de très nombreux auteurs ont préparé ce composé (42) à (57), et tous partent du butyne -2 diol-1,4.

Les diverses techniques mises en oeuvre diffèrent sur des points de détails, mais les réactifs sont toujours utilisés en quantités stoechiométriques et on opère en présence d'une base organique tertiaire qui évite l'addition de HCl, formé au cours de la réaction, sur la triple liaison.

JOHNSON (42) utilise comme agent chlorurant POCl_3 , PCl_3 , PCl_5 .

LUDSTECK et PASSEDACH (53) utilisent PCl_3 ou COCl_2 en présence d'un catalyseur (HgCl_2 ou Cu_2Cl_2), SAMPEI et ENDO (54) et IMAI et TOMITA (57) utilisent POCl_3 .

Le benzène a été utilisé comme solvant (42)(54)(57).

LUDSTECK et ses collaborateurs (56) utilisent SOCl_2 dans le diméthyl-formamide et obtiennent le dichloro-1,4 butyne-2 avec un rendement de 95 %.

Le chloro-1 butyne-2 ol-4 présente un intérêt analogue au dichloro-1,4 butyne-2.

Ce composé est également préparé à partir du butyne-2 diol-1,4, traité par SOCl_2 en présence de pyridine (45)(58)(59)(60).

Les rendements sont plus faibles que pour le dichloro-1,4 butyne-2, 35 à 60 %, car il ya formation simultanée de dichloro-1,4 butyne-2 souvent en quantité non négligeable, et de dichloro-1,2 butène-2 ol-4 résultant de l'addition de HCl sur la triple liaison.

On opère soit dans la pyridine pure (45)(58), soit en milieu benzène-pyridine (59), le solvant inerte constituant un excellent volant thermique qui permet de maintenir plus facilement la température du milieu réactionnel en dessous de 20°C (une température plus élevée favorise la formation des produits secondaires).

Les réactifs sont utilisés en quantité rigoureusement stoechiométrique, un défaut de pyridine favorisant la formation du dichloro-1,2 butène-2 ol-4, un excès de pyridine entraînant la formation du sel de pyridium du chloro-1 butyne-2 ol-4, composé très stable.

Un excès de chlorure de thionyle favorise la formation du dichloro-1,4 butyne-2.

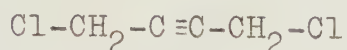
B. PARTIE EXPERIMENTALE

1°/ MODE OPERATOIRE POUR LA PREPARATION DU DICHLORO-1,4 BUTYNE-2.

Dans un ballon de 1000 ml muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant, prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une boule à brome de 250 ml, on place 100 g (1,16 mole) de butyne-2 diol-1,4 technique et 167 g (2,12 moles) de pyridine anhydre. Après dissolution quasi totale du diol dans la pyridine, on additionne 210 ml (2,5 moles) de chlorure de thionyle, en maintenant la température du milieu réactionnel inférieure à 20°C . On maintient ensuite l'agitation pendant 2 heures en laissant revenir le milieu réactionnel à température ordinaire. Le contenu du ballon est alors versé sur un mélange de 400 ml d'éther et 600 ml d'eau glacée. Après décantation de la couche étherée, la couche aqueuse est extraite avec 100 ml d'éther. Les couches

éthérées sont lavées plusieurs fois à l'eau, puis séchées sur chlorure de calcium. On distille l'éther à pression ordinaire, puis à pression réduite le produit organique recherché.

dichloro-1,4 butyne-2



A partir de 100 g (1,16 mole) de butyne-2 diol-1,4, on recueille 120 g (0,98 mole) de dichloro-1,4 butyne-2.

Rendement: 85 %.

Liquide incolore: $\text{Eb}_{\text{I}4} = 62-63^\circ$ $\text{Eb}_{20} = 70-71^\circ$

Littérature (41) : $\text{Eb}_{\text{I}7} = 68-69^\circ$

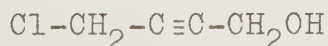
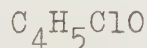
$n_{\text{D}}^{20} = 1,5070$ Littérature (41): $n_{\text{D}}^{20} = 1,5072$

(46): $n_{\text{D}}^{20} = 1,5065$

2°/ MODE OPERATOIRE POUR LA PREPARATION DU CHLORO-1 BUTYNE-2 OL-4.

Dans un ballon de 2000 ml muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium, on place 172 g (2 moles) de butyne-2 diol-1,4 technique et 158 g (2 moles) de pyridine anhydre. Après dissolution du diol dans la pyridine, on ajoute 600 ml d'éther anhydre. On additionne alors 238 g (2 moles) de chlorure de thionyle, en maintenant la température du milieu réactionnel au voisinage de 10° . L'agitation est maintenue pendant 2 heures, en laissant revenir le milieu réactionnel à température ordinaire. Le contenu du ballon est ensuite versé dans 1000 ml d'eau glacée. Après décantation de la couche éthérée, on extrait la couche aqueuse deux fois avec 150 ml d'éther. Les couches éthérées réunies sont lavées plusieurs fois à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. Après distillation de l'éther à pression ordinaire, on recueille à pression réduite le composé recherché.

Chloro-1 butyne-2 ol-4;



A partir de 172 g (2 moles) de butyne-2 diol-1,4 on recueille 94 g (0,9 mole) de chloro-1 butyne-2 ol-4.

Rendement: 45 % $Eb_{13} = 90^{\circ}$ $Eb_{20} = 100^{\circ}$

Littérature (45): $Eb_{12} = 87-88^{\circ}$

Liquide incolore $n_D^{20} = 1,500$

Littérature (45): $n_D^{19} = 1,5007$

(59): $n_D^{25} = 1,4980$

CHAPITRE III

PREPARATION D'ALCOOLS PRIMAIRES α -ACÉTYLENIQUES

DU TYPE $R-CH_2-C\equiv C-CH_2OH$

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Les méthodes utilisées pour la préparation du butyne-2 ol-1 peuvent être appliquées à la préparation des alcools du type $RC\equiv C-CH_2OH$, notamment à partir d'un acétylénique vrai.

Mais une méthode très commode pour la préparation des alcools du type $R-CH_2-C\equiv C-CH_2OH$ consiste à condenser le chloro-1 butyne-2 ol-4 sur un organomagnésien.



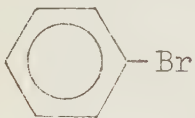
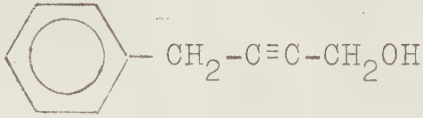
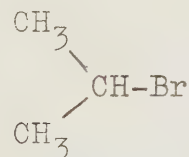
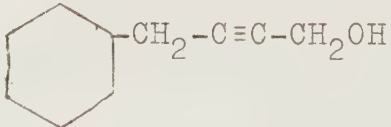
DUPONT et ses collaborateurs (34)(61) ont ainsi préparé l'alcool correspondant à $R = C_6H_5$, puis COLONGE et DESCOTES (60) ont préparé divers alcools de ce type.



La réaction consomme deux moles de magnésien par mole de chloro-1 butyne-2 ol-4.

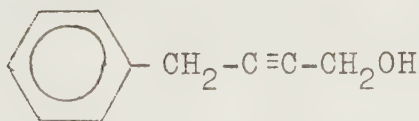
L'hydrolyse du milieu réactionnel est faite par un acide dilué ou une solution concentrée de chlorure d'ammonium.

Par cette méthode nous avons préparé 4 alcools avec $R = C_6H_5$ -, $CH_3(CH_2)_3$ -, $(CH_3)_2CH$ -, cyclohexyle.

Halogénure de départ	Composé isolé	Formule brute	Rende- ment
	phényl-4 butyne-2 ol-1 	$C_{10}H_{10}O$	80 %
$CH_3-(CH_2)_3Br$	octyne-2 ol-1 $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-C\equiv C-CH_2OH$	$C_8H_{14}O$	50 %
	méthyl-5 hexyne-2 ol-1 $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-C\equiv C-CH_2OH$	$C_7H_{12}O$	35 %
	cyclohexyl-4 butyne-2 ol-1 	$C_{10}H_{16}O$	31 %

B. PARTIE EXPERIMENTALEMODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 2000 ml muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium, et d'une boule à brome de 250 ml, on place 60 g (2,5 atomes-grammes) de magnésium en copeaux et 300 ml d'éther anhydre. On ajoute une solution de 2,5 moles de bromure d'alcyle ou d'aryle dans 700 ml d'éther anhydre. On maintient l'agitation pendant 30 minutes après la fin de l'addition de l'halogénure. On ajoute alors 104,5 g (1 mole) de chloro-1 butyne-2 ol-4 de façon à maintenir un reflux important de l'éther, tout en agitant vigoureusement le milieu réactionnel. On chauffe ensuite à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement le milieu réactionnel est hydrolysé à 0° par une solution froide de chlorure d'ammonium. Après décantation la couche éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau, puis séchée sur carbonate de potassium. On distille l'éther à pression ordinaire, puis à pression réduite le composé organique recherché.

RESULTATS.phényl-4 butyne-2 ol-1 $C_{10}H_{10}O$ 

A partir de 104,5 g (1 mole) de chloro-1 butyne-2 ol-4, on recueille 116 g (0,8 mole) de phényl-4 butyne-2 ol-1.

Rendement = 80 %.

Liquide jaune. $Eb_{I2} = 140-142^{\circ}$ Littérature (61): $Eb_{I5} = 147-8^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5655$ $d_{25}^{25} = 1,060$ $d_4^{25} = 1,056$

Littérature (60): $n_D^{25} = 1,5570$

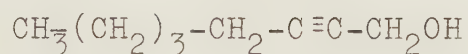
$d_4^{25} = 1,054$
4

Ce composé a été décrit par DUPONT (34)(61), COLONGE et DESCOTES (60) .

Spectre IR N°1

3300-3400cm ⁻¹ : OH	large bande très intense
2230-cm ⁻¹ et 2290cm ⁻¹ : C≡C	bandes d'intensité moyenne
1950cm ⁻¹ : C=C=C	faible bande

octyne-2 ol-1



A partir de 73 g (0,70 mole) de chloro-1 butyne-2 ol-4 on recueille 44 g (0,35 mole) d'octyne-2 ol-1.

Rendement: 50 %.

Liquide incolore. $E_{b_{20}} = 101-105^\circ$ Littérature (60): $E_{b_{13}} = 93-95^\circ$

$$n_D^{20} = 1,4605$$

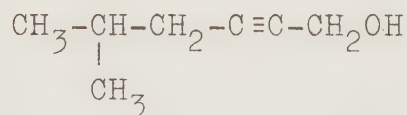
Ce composé a été décrit par SMETS (82) et DESCOTES (60).

phényluréthane.

Cristaux blancs F = 72°5-73° (éther de pétrole)

Analyse:	$C_{15}H_{19}O_2N$;	Calc. %:	C	73,44	H	7,81	N	5,71
		Tr.	:	73,34		7,99		5,72

Méthyl-5 hexyne-2 ol-1



A partir de 94 g (0,9 mole) de chloro-1 butyne-2 ol-4, on recueille 36 g (0,32 mole) de méthyl-5 hexyne-2 ol-1.

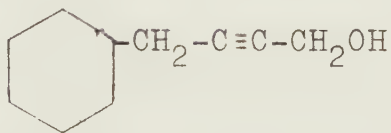
Rendement: 35 %

Liquide incolore $Eb_{I7} = 80-83^{\circ}$ Littérature (60): $Eb_{I5} = 76-78^{\circ}$

$n_D^{2I} = 1,4617$ Littérature (60): $n_D^{2I} = 1,4580$

Cyclohexyl-4 butyne-2 ol-1

$C_{10}H_{16}O$



A partir de 52,5 g (0,5 mole) de chloro-1 butyne-2 ol-4, on recueille 23,5 g (0,155 mole) de cyclohexyl-4 butyne-2 ol-1.

Rendement : 31 %.

Liquide incolore $Eb_{I5} = 125-128^{\circ}$ $Eb_{25} = 136-138^{\circ}$

$n_D^{18,5} = 1,4993$ $d_{25}^{25} = 0,975$ $d_4^{25} = 0,972$

Analyse $C_{10}H_{16}O$;	Calc. %:	C	78,89	H	10,59
	Tr	:	78,27		10,50

C H A P I T R E I V

PREPARATION DE CHLORURES PRIMAIRES α -ACÉTYLENIQUES

DU TYPE $R-C\equiv C-CH_2Cl$

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

HATCH et CHIOLA (62) obtiennent le chlorure de propargyle en traitant l'alcool propargylique par PCl_3 en milieu pyridine.

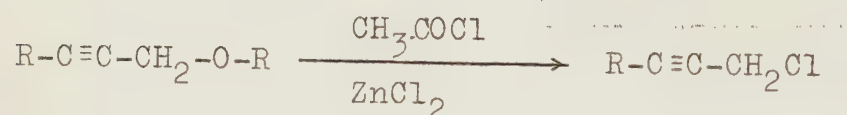
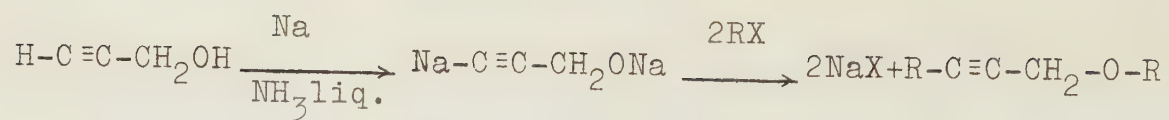
En 1951, la B.A.S.F. dépose un brevet décrivant la préparation du chlorure de propargyle obtenu en additionnant l'alcool propargylique à $COCl_2$ à 0° (63), le composé intermédiaire $Cl-COOCH_2C\equiv C-H$ étant décarboxylé par addition de triéthylamine à 100° pour donner le chlorure avec un rendement de 50 %.

Parfois le phosgène est additionné à l'alcool propargylique dans le xylène en présence de diméthylaniline, pour donner le chlorure avec un rendement de 87 % (64). D'autres agents chlorurants ont été utilisés, tels le chlore (67), l'acide chlorhydrique gazeux (65)(66).

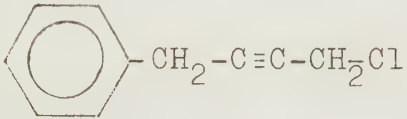
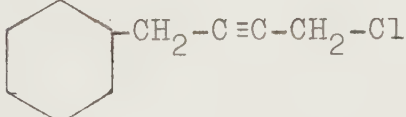
En 1954, COLONGE et GELIN (68) préparent le chlorure de propargyle avec un rendement de 70 % en additionnant $SOCl_2$ à un mélange équilibolaire d'alcool propargylique et de pyridine.

Plus récemment MARSZAK et EPSZTEIN (72) ont mis au point une préparation de ces chlorures à base d'éthers α -acétyléniques du type $R-C\equiv C-CH_2-O-R$ où R est un reste aliphatique saturé.

Ces éthers acétyléniques sont aisément coupés par le chlorure d'acétyle en présence de $ZnCl_2$ (réactif de DESCUDE), pour donner les chlorures correspondants avec d'excellents rendements.



Nous avons utilisé la méthode de COLONGE et GELIN (68), légèrement modifiée par l'addition d'éther au milieu réactionnel. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Alcool de départ	Composé isolé	Formule brute	Rendement
phényl-4 butyne-2 ol-1	chloro-1 phényl-4 butyne-2 	$C_{10}H_9Cl$	73 %
octyne-2 ol-1	chloro-1 octyne-2 $CH_3(CH_2)_3-CH_2-C\equiv C-CH_2Cl$	$C_8H_{13}Cl$	60 %
méthyl-5 hexyne-2 ol-1	chloro-1 méthyl-5 hexyne-2 $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-C\equiv C-CH_2-Cl$	$C_7H_{11}Cl$	67 %
cyclohexyl-4 butyne-2 ol-1	chloro-1 cyclohexyl-4 butyne-2 	$C_{10}H_{15}Cl$	70 %

Chloro-1 octyne-2

A partir de 25 g (0,2 mole) d'octyne-2 ol-1 on recueille 18,5 g (0,12 mole) de chloro-1 octyne-2.

Rendement: 50 %

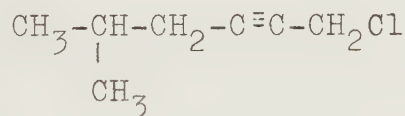
Liquide incolore. $Eb_{I4} = 72-76^\circ$ Littérature (83): $Eb_{I4} = 74^\circ$

$n_D^{17,5} = 1,4655$ $d_{25}^{25} = 0,919$ $d_4^{25} = 0,916$

Analyse: $C_8H_{13}Cl$; Calc. % : Cl 24,51
Tr : 24,13

Spectre IR : 2230 cm^{-1} } - C $\equiv$ C- bandes de faible intensité
 2300 cm^{-1} }
 1950 cm^{-1} : C=C=C bande de faible intensité

Ce composé a été préparé également par SCHULTE et GOES (83).

Chloro-1 méthyl-5 hexyne-2

A partir de 23 g (0,2 mole) de méthyl-5 hexyne-2 ol-1 on recueille 17,5 g (0,135 mole) de chloro-1 méthyl-5 hexyne-2.

Rendement: 67 %.

Liquide incolore. $Eb_{I5} = 52-55^\circ$ $Eb_{I3} = 49-51^\circ$

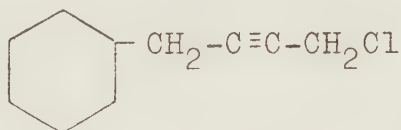
$n_D^{17} = 1,4650$ $d_{25}^{25} = 0,954$ $d_4^{25} = 0,951$

Analyse: $C_7H_{11}Cl$; Calc. % : Cl 27,14
Tr : 26,83

Spectre IR : 2230 cm^{-1} } : $\text{C}\equiv\text{C}$ faibles bandes
 2300 cm^{-1} }
 1945 cm^{-1} : $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ bande de faible intensité

chloro-1 cyclohexyl-4 butyne-2

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$



A partir de 30,5 g (0,2 mole) de cyclohexyl-4 butyne-2 ol-1 on recueille 24 g (0,14 mole) de chloro-1 cyclohexyl-4 butyne-2.

Rendement: 70 %

Liquide incolore. $\text{Eb}_{\text{I4}} = 108-110^\circ$ $\text{Eb}_{\text{I7}} = 113-115^\circ$

$n_{\text{D}}^{18} = 1,4963$

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$; Calc. %: Cl 20,77
 Tr : 20,35

C H A P I T R E V

PREPARATION DE BROMURES PRIMAIRES α -ACÉTYLÉNIQUES

DU TYPE $R-C\equiv C-CH_2Br$

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

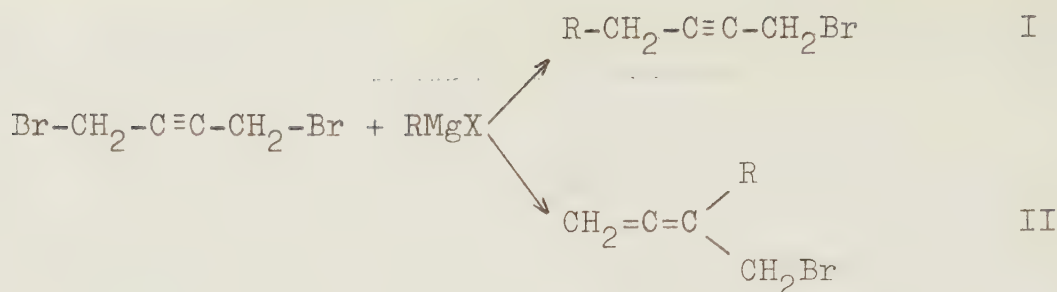
Les bromures primaires α -acétyléniques sont généralement préparés à partir de l'alcool correspondant.

Comme dans le cas des chlorures c'est la préparation du premier terme de la série, le bromo-1 propyne-2 ou bromure de propargyle, qui a fait l'objet de nombreuses publications. HENRY (87) (88) prépare le bromure de propargyle par action de PBr_3 sur l'alcool propargylique, avec un rendement assez faible. LESPIAU (89) opère en présence de carbonate de potassium, qui fixe l'acide bromhydrique formé au cours de la réaction, et améliore sensiblement le rendement.

Un progrès intéressant est réalisé par KIRRMANN (85) qui opère en traitant l'alcool propargylique par PBr_3 en présence de pyridine à 0° et obtient le bromure de propargyle avec un rendement de 80%.

KESKIN, MILLER et NORD (86) modifient la méthode de KIRRMANN en utilisant la pyridine en faible proportion.

MICHEL et TROYANOWSKI (74) condensent le dibromo-1,4 butyne-2 sur un organomagnésien, et constatent une transposition plus ou moins importante conduisant à une structure allénique:



Les mélanges obtenus sont très riches en allène du type II, sauf dans le cas où $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ pour lequel le bromo-1 phényl-4 butyne-2 obtenu ne contient que des traces de son isomère allénique.

Nous avons utilisé la méthode de KIRRMANN pour la préparation du bromure de propargyle.

Pour préparer les bromures $\text{R-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Br}$, avec $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$ nous avons utilisé la méthode de DUPONT (34) (61) qui consiste à additionner PBr_3 à la solution benzénique de l'alcool additionnée de quelques ml de pyridine, au voisinage de la température ordinaire.

Alcool de départ	Composé isolé	Formule brute	Rendement
phényl-4 butyne-2 ol-1	bromo-1 phényl-4 butyne-2  $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}$	80 %
octyne-2 ol-1	bromo-1 octyne-2 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}$	63,5 %
méthyl-5 hexyne-2 ol-1	bromo-1 méthyl-5 hexyne-2 $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Br}$	41 %
butyne-2 ol-1	bromo-1 butyne-2 $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}$	36 %

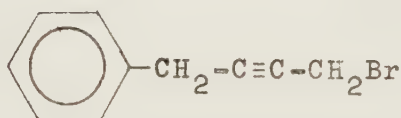
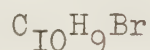
B. PARTIE EXPERIMENTALE

MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 1000 ml muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une boule à brome de 250 ml, on place 1 mole d'alcool acétylénique, 600 ml de benzène anhydre et 5 ml de pyridine anhydre. On additionne lentement 0,35 mole de PBr_3 . On maintient l'agitation pendant 2 heures à température ordinaire. Le milieu réactionnel est versé dans 500 ml d'eau glacée. Après décantation, la couche organique est lavée plusieurs fois avec son volume d'eau, et séchée sur chlorure de calcium. Après distillation du benzène à pression ordinaire, on recueille à pression réduite le bromure organique recherché.

RESULTATS.

bromo-1 phényl-4 butyne-2



A partir de 132 g (0,9 mole) de phényl-4 butyne-2 ol-1 on recueille 151 g (0,72 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2.

Rendement: 80 %.

Liquide jaune

$\text{Eb}_{\text{I}6} = 145^\circ$

$\text{Eb}_{\text{I}8-20} = 146-148^\circ$

Littérature (61) $\text{Eb}_{\text{I}2} = 142-3^\circ$

$n_{\text{D}}^{23} = 1,5910$

$d_{25}^{25} = 1,288$

$d_4^{25} = 1,284$

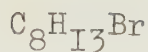
Ce composé a été également préparé par DUPONT et ses collaborateurs (61), qui ne donnent que le point d'ébullition.

Spectre IR N°3

2230 cm^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ bande très intense

2290 cm^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ bande d'intensité moyenne

1945 cm^{-1} : $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ bande de faible intensité

bromo-1 octyne-2

A partir de 71 g (0,56 mole) d'octyne-2 ol-1 on recueille 67 g (0,355 mole) de bromo-1 octyne-2.

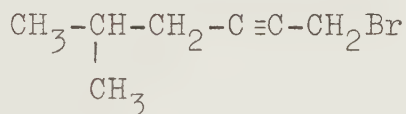
Rendement: 63,5 %.

Liquide incolore: Eb₂₀ = 95-97°

$n_D^{25} = 1,4870$ $d_{25}^{25} = 1,012$ $d_4^{25} = 1,009$

Analyse= $C_8H_{13}Br$; Calc. % : Br 42,30
Tr : 42,08

Spectre IR : 2230 cm⁻¹ } bande d'intensité moyenne
2300 cm⁻¹ } : C≡C bande de faible intensité
1945 cm⁻¹ : C=C=C bande d'intensité moyenne

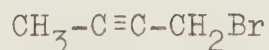
bromo-1 méthyl-5 hexyne-2

A partir de 91 g (0,805 mole) de méthyl-5 hexyne-2 ol-1 on recueille 58 g (0,33 mole) de bromo-1 méthyl-5 hexyne-2.
Rendement: 41 %.

Liquide incolore. Eb_{I3} = 64-66° Eb₂₃ = 82-84°

$n_D^{25} = 1,4860$ $d_{25}^{25} = 1,220$ $d_4^{25} = 1,216$

Analyse: $C_7H_{11}Br$; Calc. %: Br 45,70
Tr : 45,37

bromo-1 butyne-2 C_4H_5Br 

A partir de 70 g (1 mole) de butyne-2 ol-1 on recueille 42 g (0,36 mole) de bromo-1 butyne-2.

Rendement: 36 %

Liquide incolore. $Eb_{20} = 39-40^\circ$ Littérature (84)(76):

$Eb_{20} = 40-I^\circ$

$n_D^{20} = 1,508$ Littérature (84): $n_D^{20} = 1,5093$

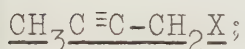
Ce composé a été préparé par de nombreux auteurs, notamment PETROV et KAPLAN (76)(84), SCHULTE et REISS (2).

C H A P I T R E V I

UTILISATION DES HALOGENURES PRIMAIRES

α -ACÉTYLÉNIQUES EN SYNTHÈSE

Nous passons en revue les utilisations en synthèse des halogénures primaires α -acétyléniques que nous avons préparés.



SCHECHTER et LA FORGE (8)(11) condensent le chloro-1 butyne-2 sur le le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle, puis décarboxylent l'ester β -cétonique α -substitué ainsi préparé pour obtenir la cétone acétylénique correspondante.

En 1951, HARPER, CROMBLE, STEDMAN et THOMPSON (10) préparent d'une façon analogue cette cétone qu'ils hydrogènent ensuite partiellement pour obtenir la cétone γ éthylénique cis correspondante.

En 1954 PETROV et KAPLAN (76) condensent le bromo-1 butyne-2 sur plusieurs organomagnésiens pour obtenir, avec de faibles rendements, des mélanges d'hydrocarbures acétyléniques et diacétyléniques.

SCHULTE, en 1954 (2), puis en 1958 avec des collaborateurs (78) condense le bromo-1 butyne-2 sur le malonate d'éthyle sodé, puis saponifiant le diester α -substitué obtenu, prépare le diacide correspondant.

En 1955, ETTLINGER et HADKINS (12) condensent le chloro-1 butyne-2 sur le phthalimide potassé pour obtenir le N-(butyne-2)-yl phthalimide qu'ils hydrogènent partiellement et totalement.

Enfin en 1957, ASHWORTH (77), à partir du chloro-1 butyne-2, prépare le iodo-1 butyne-2 avec un rendement de 63 %, par action sur le chlorure d'une solution acétonique d'iodure de sodium.

DICHLORO-1,4 BUTYNE-2.

Ce composé a été très souvent utilisé en synthèse dans des réactions diverses.

JOHNSON (14), IWAI et TOMITA (57), traitant ce composé à reflux par l'éthylate de sodium, obtiennent l'éthoxy-1 butène-1 yne-3 avec un rendement de 53 %.

JOHNSON (42), par action du dichloro-1,4 butyne-2 sur des amines primaires et secondaires, prépare toute une série de diamino-1,4 butynes-2.

LEVINA et ses collaborateurs (44), SKVARCHENKO (46) et LABARRE (79) traitant le dichloro-1,4 butyne-2 par des organomagnésiens obtiennent des mélanges complexes d'hydrocarbures acétyléniques, diacétyléniques et alléniques.

En 1954, COLONGE et POILANE (47) (48) condensent le dichloro-1,4 butyne-2 sur l'acétylacétate d'éthyle et ses dérivés α alcoylés pour obtenir les diesters dicétoniques correspondants. A partir de cétones sodées, ces auteurs préparent des glycols diacétyléniques.

IWAI (49) prépare le pentadiyne-1,3 en traitant le dichloro-1,4 butyne-2 par l'iodure de méthyle dans l'ammoniaque liquide en présence de Na NH_2 .

REPPE (50), traitant le dichloro-1,4 butyne-2 par une solution alcoolique de soude, prépare le butadiyne.

PATTISON et NORMAN (52) obtiennent le difluoro-1,4 butyne-2 et le fluoro-1 chloro-4 butyne-2 en traitant le dichloro-1,4 butyne-2 par le fluorure de potassium.

SHOSTAKOVSKII (55) oxyde le dichloro-1,4 butyne-2 par KMnO_4 et obtient l'acide chloracétique avec un rendement de 73 %.

Enfin en 1960, HOCH et CLEGG (80) étudient l'action du dichloro-1,4 butyne-2 sur l'hexachlorocyclopentadiène.

CHLORO-1 BUTYNE-2 OL-4.

DUPONT et collaborateurs (34) obtiennent par action de ce composé sur les organomagnésiens les alcools du type $\text{R-CH}_2\text{C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$.

Cette méthode est reprise un peu plus tard par COLONGE et DESCOTES (60).

En 1959 COLONGE, DESCOTES et POILANE (81) condensent le chloro-1 butyne-2 ol-4 sur le dérivé sodé de l'acétyl-acétate d'éthyle pour obtenir, après décarboxylation, la cétone alcool acétylénique correspondante.

En 1955, BAILEY et FUSIWARA (59) préparent à partir du chloro-1 butyne-2 ol-4 le iodo-1 butyne-2 ol-4, le bromo-1 butyne-2 ol-4 et le bromo-1 butyne-2 chloro-4.

BROMO-1 PHENYL-4 BUTYNE-2

Ce composé préparé pour la première fois en 1954 par DUPONT et ses collaborateurs (34)(61) a uniquement été utilisé pour la préparation du diphényl-1,4 butyne-2, par condensation sur le magnésien du bromobenzène (34)(61).

DEUXIEME PARTIE

REACTIVITE D'UN ATOME DE CHLORE PRIMAIRE EN POSITION PROPARGYLIQUE DANS UNE SERIE DE COMPOSES DU TYPE $R-C\equiv C-CH_2Cl$

A. PARTIE THEORIQUE

Le but principal de nos travaux a été l'introduction d'une chaîne hydrocarbonée acétylénique dans un certain nombre de molécules organiques possédant des groupements fonctionnels divers. A cette fin nous avons préparé des halogénures primaires et acétyléniques du type $R-C\equiv C-CH_2X$.

Nous avons jugé intéressant de déterminer la réactivité de l'atome d'halogène dans de tels composés, notamment les chlorures, les bromures étant trop réactifs pour permettre une étude cinétique dans des conditions expérimentales normales.

Le problème consistait à remplacer l'atome de chlore par un autre atome, ou un groupement d'atomes, donc à mesurer la vitesse d'une certaine réaction bien définie se développant de la même manière avec tous les chlorures de la série considérée, et ne donnant pas lieu à des réactions secondaires.

Nous aurions pu utiliser comme réactif antagoniste des amines (90), des alcoolates (91), des phénates (92) en milieu alcoolique ou aqueux (93), composés réagissant aisément avec des chlorures dont l'atome de chlore est suffisamment mobile.

En fait ce problème a donné lieu à de nombreux travaux, notamment ceux de CONANT et ses collaborateurs (94)(95)(96), de TAMELE, OTT, MARPLE et HEANE (97) et R.GELIN (98) qui ont étudié la réactivité d'halogénures très divers.

Ces auteurs ont tous utilisé la méthode qui consiste à faire réagir l'halogénure organique avec l'iodure de potassium ou l'iodure de sodium dans l'acétone anhydre, suivant la réaction

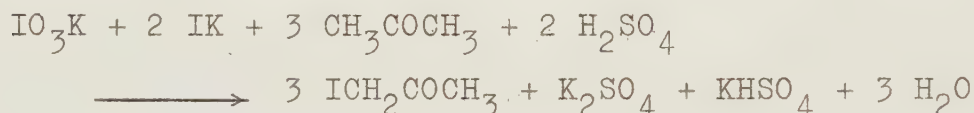


FINKELSTEIN (99) a montré que cette réaction se produit facilement et rapidement avec un grand nombre d'halogénures et que dans la majeure partie des cas le produit formé est l'iodure organique. Comme limitation à cette réaction nous pouvons retenir le cas des dihalogénures qui conduisent généralement à un produit insaturé ou cyclique, et celui des halogénures d'alcoyles simples qui ne réagissent pas.

On fait agir sur l'halogénure à étudier une solution d'iodure de potassium dans l'acétone anhydre. La réaction est bloquée en versant le milieu réactionnel dans un acide dilué froid. Le dosage de l'iodure de potassium restant permet de connaître le degré d'avancement de la réaction.

Le dosage de IK peut être fait par deux méthodes:

- Méthode de ANDREWS (100) par l'iodate de potassium



L'iodate oxyde initialement I^- à l'état d'iode qui colore l'empois d'amidon en bleu, puis il y a décoloration. Le virage est atteint quand IO_3K ne développe plus la coloration bleue.

- Dosage potentiométrique par une solution aqueuse de $AgNO_3$.

Nous avons utilisé la première méthode dans le cas du chlorure de propargyle. Elle semble peu précise car le virage est difficile à apprécier. Aussi dans le cas du phényl-4 chloro-1 butyne-2 nous avons vérifié que les deux méthodes conduisaient aux mêmes résultats, aux erreurs expérimentales près, et nous avons conservé la seconde méthode pour la suite de nos travaux.

CONANT a vérifié que l'agitation n'influence pas la rapidité de la réaction, en obtenant des résultats identiques à partir de deux essais conduits dans les mêmes conditions de concentration, de température et de temps, l'un avec agitation l'autre sans agitation.

Pour chacun de nos composés nous avons suivi la réaction au cours du temps, en opérant à différentes températures. Pour chaque température nous avons tracé les courbes représentant la variation

du taux de conversion en fonction du temps, à partir desquelles nous avons déterminé quelques caractéristiques cinétiques et thermodynamiques de nos composés.

Détermination de la constante de vitesse k de la réaction.

Les données théoriques relatives à cette étude sont très connues et largement développées dans de nombreux ouvrages. Nous rappelons simplement les résultats principaux, pris notamment dans une mise au point détaillée de LETORT (101).

Notre réaction est du type $A + B \longrightarrow C + D$, sans changement de molarité.

Une telle réaction admet un ordre global de 2 et sa vitesse est donnée par la relation

$$v = k \cdot a^p \cdot b^q \quad (1)$$

a = concentration du composé A
b = concentration du composé B
p = ordre partiel par rapport à A
q = ordre partiel par rapport à B

Nous avons abordé notre étude cinétique en nous plaçant successivement dans deux conditions de concentration.

$$1) \quad \frac{[RCI]}{[IK]} =$$

Dans ce cas la relation (1) peut s'écrire:

$$v = k a^n \quad (2) \quad n = \text{ordre global} = p + q$$

$$\text{ou encore } \log v = \log k + n \log a \quad (3).$$

A partir des courbes taux de conversion (z) en fonction du temps (t) nous déterminons la vitesse v, donnée par la pente de la tangente au point considéré de la courbe.

Nous avons porté sur un graphique $\log v$ en fonction de $\log \frac{a}{a_0}$,

, a_0 étant la concentration initiale des composés A et B. L'ordonnée à l'origine, pour laquelle $a = a_0$, nous donne la vitesse initiale v_i de la réaction, puisque pour $t = 0$ la relation (2) devient :

$$v_i = k a_0^n \quad (4)$$

La réaction admettant un ordre, $\log v = f \left(\log \frac{a}{a_0} \right)$ est une droite dont la pente est n.

Connaissant n et v_i , nous avons facilement, pour la température considérée, la valeur de la constante de vitesse.

$$\log v_i = \log k + n \log a_0$$

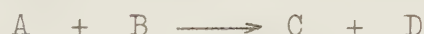
$$\text{d'où } \log k = \log v_i - n \log a_0$$

Nous tenons à faire remarquer que cette détermination graphique de k n'est pas d'une très grande précision, les causes d'erreur étant dûes notamment au tracé des tangentes à la courbe $z = f(t)$ d'une part, et d'autre part à celui des droites $\log v = f(\log \frac{a}{a_0})$, une erreur même faible sur l'appréciation des termes $\log v_i$ et n entraînant une erreur plus importante sur la valeur de k .

$$2) \quad \frac{[RCl]}{[IK]} = 5$$

Comme précédemment, à partir des courbes $z = f(t)$, nous calculons la vitesse v au cours du temps, ce qui nous permet de connaître la vitesse initiale v_i pour chaque température.

Par contre pour obtenir la valeur de la constante de vitesse k nous avons utilisé la méthode mathématique.



$$t = 0 \quad a_0 \quad b_0$$

$$t \quad a_0 - x \quad b_0 - x \quad x \quad x$$

a_0 et b_0 sont les concentrations initiales du chlorure organique et de l'iodure de potassium, x est la diminution de concentration subie par a_0 et b_0 pendant le temps t .

La vitesse d'une telle réaction bimoléculaire d'ordre 2 est donnée par la relation bien connue

$$\frac{dx}{dt} = k (a_0 - x) (b_0 - x)$$

$$kdt = \frac{dx}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{dx}{(a_0 - b_0)} \frac{(a_0 - b_0)}{(a_0 - x)(b_0 - x)}$$

$$kdt = \frac{dx}{(a_0 - b_0)} \frac{(a_0 - x) - (b_0 - x)}{(a_0 - x)(b_0 - x)}$$

$$kdt = \frac{dx}{(a_0 - b_0)} \left[\frac{1}{(b_0 - x)} - \frac{1}{(a_0 - x)} \right]$$

En intégrant

$$kt = \frac{1}{(a_0 - b_0)} \text{Log} \frac{(a_0 - x)}{(b_0 - x)} + C$$

Pour $t = 0$ $x = 0$ et $C = - \frac{1}{(a_0 - b_0)} \text{Log} \frac{a_0}{b_0}$

soit : $k = \frac{1}{t(a_0 - b_0)} \text{Log} \frac{a_0 - x}{b_0 - x} \frac{b_0}{a_0}$

Or $a_0 = 5 b_0$, ce qui donne pour k

$$k = \frac{1}{4tb_0} \text{Log} \frac{5b_0 - x}{b_0 - x} \frac{1}{5} = \frac{1}{4tb_0} \text{Log} \frac{5b_0 - x}{5(b_0 - x)}$$

$$k = \frac{1}{4tb_0} \text{Log} \frac{5 - \frac{x}{b_0}}{5(1 - \frac{x}{b_0})}$$

$$\frac{x}{b_0} = z \quad \text{taux de conversion au temps } t.$$

D'où la relation donnant la valeur de la constante de vitesse

$$k = \frac{1}{4tb_0} \text{Log} \frac{5 - z}{5(1 - z)} \quad (5)$$

Afin de pouvoir utiliser les tables donnant la valeur des logarithmes décimaux, nous avons calculé K donné par la relation

$$K = \frac{1}{4tb_0} \log \frac{5 - z}{5(1 - z)} \quad (6)$$

D'après (5) et (6) on voit que $k = 2,3 K$

Les taux de conversion sont connus avec une grande précision, à partir des courbes moyennes $z = f(t)$. Les valeurs de k ainsi obtenues sont plus précises que celles déterminées par la méthode graphique. Aussi pour le calcul des caractéristiques thermodynamiques de nos composés, nous avons utilisé les valeurs de k obtenues par la méthode mathématique.

Détermination de l'énergie d'activation E_a .

La constante de vitesse et l'énergie d'activation sont liées par la relation

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad A = \text{constante de vitesse à température infinie}$$

$$\text{Log } k = \text{Log } A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{avec } R = 1,986$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{avec } R = 4,57$$

Pour chaque chlorure, à partir des valeurs de k à différentes températures, nous traçons la courbe $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ dont la pente $-\frac{E_a}{R}$ nous permet de connaître E_a .

Détermination des caractéristiques thermodynamiques.

A.A.FROST et R.G.PEARSON (102), dans un ouvrage récent, ont largement étudié la cinétique de réactions diverses et les mécanismes mis en jeu, du point de vue thermodynamique.

Ces auteurs développent la théorie de l'état de transition, dont nous rappelons simplement l'hypothèse de base.

L'énergie potentielle d'une molécule, au moment d'une collision avec une molécule antagoniste, est fonction des positions relatives de ses différents atomes. Il y a une configuration des atomes pour laquelle l'énergie potentielle est minimum, liée à l'énergie d'activation, à partir de laquelle la molécule peut réagir. Cette configuration est appelée état de transition. Un système dans un tel état est appelé complexe activé.

Considérons notre réaction du type $A + B \longrightarrow C + D$.

Selon FROST et PEARSON, le système réagit sous la forme de complexe activé, formé à partir des réactifs de départ suivant la réaction



$$\text{dont la constante d'équilibre est } K^{\ddagger} = \frac{[AB^{\ddagger}]}{[A][B]}$$

La vitesse de la réaction chimique est proportionnelle d'une part à la concentration du complexe activé, et d'autre part à la vitesse de transformation du complexe activé en produits de la réaction.

FROST et PEARSON donnent les relations qui permettent de calculer les caractéristiques thermodynamiques de la réaction de formation du complexe activé:

- l'enthalpie de formation du complexe activé

$$\Delta H^{\ddagger} = E_a - RT$$

- l'énergie libre de formation du complexe activé

$$\Delta G^{\ddagger} = - RT \log K^{\ddagger} \quad R = 1,986$$

$$\Delta G^{\ddagger} = - RT \log K^{\ddagger} \quad R = 4,57$$

$K^{\ddagger}$ = constante d'équilibre de la formation du complexe $K^{\ddagger} = k_2 \frac{h}{kT}$ k_2 = constante de vitesse de la réaction chimique

- l'entropie de formation du complexe activé

$$\Delta S^{\ddagger} = \frac{\Delta H^{\ddagger} - \Delta G^{\ddagger}}{T}$$

$\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta G^{\ddagger}$ et $\Delta S^{\ddagger}$ peut être considéré comme étant respectivement la différence d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie entre le complexe activé et les produits à partir desquels il est formé.

Notre étude a porté sur les composés suivants :

chloro-1 pentène-2 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

chloro-1 pentyne-2 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$

chloro-1 butyne-2 ol-4 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$

chloro-1 octyne-2 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$

chloro-1 méthyl-5 hexyne-2 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$

chloro-1 phényl-4 butyne-2 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$

Nous avons voulu comparer la réactivité de nos chlorures avec celles du chlorure d'allyle et du chlorure de propargyle, composés très utilisés en chimie organique.

CONANT (94) et R.GELIN (98) ont déterminé la constante de vitesse à 25° pour le chlorure d'allyle et le chlorure de propargyle. Nous avons été amenés à reprendre ces mesures, et nos résultats sont en accord avec ceux donnés par ces auteurs.

	CONANT	GELIN	nos résultats	
			par graphique	par calcul
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$0,184 \cdot 10^{-3}$ $\text{mole}^{-1} \cdot \text{litre} \cdot \text{sec}^{-1}$	$0,184 \cdot 10^{-3}$		$0,208 \cdot 10^{-3}$
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$		$0,446 \cdot 10^{-3}$	$0,548 \cdot 10^{-3}$	$0,444 \cdot 10^{-3}$

B. PARTIE EXPERIMENTALE

Pour préparer nos solutions d'iodure de potassium et de chlorures organiques, nous avons utilisé de l'acétone R.P. séchée plusieurs jours sur chlorure de calcium, renouvelé fréquemment, et distillée au moment de son utilisation.

La solution d'iodure de potassium est $3 \cdot 10^{-2}$ molaire. Elle est conservée à l'abri de la lumière et elle est dosée chaque jour. Nous n'avons préparé chaque fois qu'une petite quantité de cette solution, son renouvellement fréquent nous ayant permis de travailler avec des solutions de titre constant.

L'iodure de potassium RP, séché au préalable à 80°, est conservé sous vide en présence d'un desséchant.

Les solutions de chlorures utilisées sont respectivement $1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ (dans le cas où $[\text{RX}] = [\text{IK}]$) et $7,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ (dans le cas où $[\text{RX}] = 5 [\text{IK}]$).

Les chlorures ont été purifiés par distillations successives. La plupart d'entre eux contiennent une très faible quantité de leur isomère allénique, de l'ordre de 2 % à 3 %, décelé par spectrographie IR (bande très faible 1950 cm^{-1}) et par chromatographie en phase gazeuse. Nous pouvons noter que tous les composés acétyléniques

préparés au cours de notre travail présentent une faible absorption IR vers 1950 cm^{-1} .

Le chlore a été dosé après minéralisation.

Mode opératoire.

Dans un tube à essais de 15 mm de diamètre et de 15 cm de long, fermé par un bouchon de caoutchouc, on place 5ml de la solution acétonique de IK. Le tube est placé dans un thermostat à la température désirée.

Après 10 mn on ajoute très rapidement 1ml de la solution acétonique de chlorure organique. Le tube agité pendant 2 à 3 secondes est replacé dans le thermostat.

La solution de chlorure ajoutée est à la température ambiante, différente en général de la température à laquelle la cinétique est faite. Cela provoque une très légère diminution de température au temps $t = 0$, mais cette cause d'erreur peut être négligée. Elle ne peut être sensible que pour le premier essai, à $t = 15\text{ mn}$, car la réaction est relativement lente (taux de conversion maximum 60 % pour $[RX] = [IK]$ et 90 % pour $[RX] = 5 [IK]$ au bout de 6 h.).

Nous aurions pu amener la quantité exacte de chlorure dans une ampoule scellée, brisée in situ après établissement de l'équilibre thermique. Cette technique présenterait dans notre cas l'inconvénient d'être très longue, puisque chaque courbe moyenne $z = f(t)$ est tracée à partir de 10 à 12 points expérimentaux.

Les concentrations initiales ainsi utilisées sont

- pour IK $2,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$
- pour RCl respectivement $2,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ et $12,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$

Le milieu réactionnel, après être resté le temps voulu à la température choisie, est versé rapidement dans 40 ml de H_2SO_4 6 N. froid. Le dosage de IK est fait par une solution aqueuse de IO_4^- $5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ en présence d'empois d'amidon, jusqu'à décoloration de ce dernier, dans le cas du chlorure de propargyle, et potentiométriquement avec électrodes Ag-sulfate de mercure pour les autres chlorures.

La solution acétonique de IK est dosée chaque jour dans les mêmes conditions. Cet essai de référence permet de calculer les taux de conversion.

RESULTATS.

$$1^{\circ} / \underline{[RCl] = [IK] = 2,5 \cdot 10^{-2} M.}$$

Nous traçons les graphes taux de conversion z en fonction du temps t . Les courbes obtenues sont parfaitement régulières. Nous en donnons trois exemples, pour le chloro-1 butyne-2 ol-4, le chloro-1 octyne-2 et le chloro-1 méthyl-5 hexyne-2 (figures n°1, n°2, n°3).

Ces courbes moyennes nous donnent les valeurs du taux de conversion pour différents temps de réaction, valeurs qui sont rassemblées dans les tableaux suivants:

Halogénure	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
chloro-1 propène-2							
chloro-1 propyne-2	0,025	0,04	0,076	0,11	0,14	0,168	0,195
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,032	0,055	0,105	0,147	0,187	0,225	0,255
chloro-1 octyne-2	0,035	0,06	0,11	0,152	0,19	0,225	0,255
chloro-1 phényl-4 butyne-2	0,04	0,078	0,135	0,185	0,222	0,26	0,29
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,042	0,083	0,146	0,199	0,245	0,284	0,318

- TABLEAU I : $\theta = 25^{\circ}\text{C}$

Halogénure	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
chloro-1 propène-2	0,014	0,027	0,052	0,075	0,097	0,118	0,138
chloro-1 propyne-2	0,04	0,075	0,132	0,18	0,222	0,262	0,293
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,047	0,087	0,155	0,213	0,26	0,305	0,342
chloro-1 octyne-2	0,05	0,093	0,16	0,215	0,263	0,306	0,345
chloro-1 phényl-4 butyne-2	0,055	0,107	0,177	0,236	0,287	0,332	0,37
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,065	0,11	0,195	0,265	0,32	0,365	0,41

- TABLEAU II : $\theta = 30^{\circ}\text{C}$

Halogénure	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
chloro-1 propène-2	0,023	0,045	0,085	0,125	0,160	0,19	0,22
chloro-1 propyne-2	0,065	0,115	0,195	0,263	0,315	0,357	0,39
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,08	0,142	0,245	0,317	0,375	0,425	0,467
chloro-1 octyne-2	0,08	0,134	0,225	0,295	0,35	0,398	0,438
chloro-1 phényl-4 butyne-2	0,085	0,152	0,25	0,325	0,387	0,44	0,485
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,10	0,165	0,27	0,345	0,41	0,458	0,50

- TABLEAU III : $\theta = 35^{\circ}\text{C}$

Halogénure	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
chloro-1 propène-2	0,04	0,078	0,14	0,195	0,245	0,29	0,33
chloro-1 propyne-2	0,095	0,16	0,26	0,335	0,396	0,45	0,485
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,125	0,21	0,334	0,417	0,48	0,53	0,575
chloro-1 octyne-2	0,10	0,172	0,29	0,375	0,442	0,495	0,534
chloro-1 phényl-4 butyne-2	0,14	0,22	0,332	0,41	0,47	0,515	0,55
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,13	0,223	0,355	0,445	0,51	0,56	0,598

- TABLEAU IV : $\theta = 40^{\circ}\text{C}$

A partir de la courbe $z = f(t)$ on détermine la vitesse v de la réaction pour différents temps de réaction.

La tangente à la courbe $z = f(t)$ a pour pente $\frac{\Delta z}{\Delta t}$

En fait la vitesse est donnée par la pente, au point considéré, de la tangente à la courbe $a = f(t)$, a étant la concentration de IK au temps t .

$$v = \frac{\Delta a}{\Delta t}$$

On sait que $z = \frac{a_0 - a}{a_0} = 1 - \frac{a}{a_0}$ a_0 = concentration initiale

$$\Delta z = \frac{\Delta a}{a_0}$$

$$\text{Donc: } v = \frac{\Delta z}{\Delta t} \cdot a_0$$

Pour avoir les vitesses v on multiplie par $a_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ les pentes des tangentes à la courbe $z = f(t)$.

L'ensemble des valeurs de v nous permet de tracer pour chaque composé, les courbes $\log v = f(\log \frac{a}{a_0})$, c'est-à-dire

$\log v = f \left[\log (1-z) \right]$ pour les différentes températures.

Nous donnons ces courbes pour chacun de nos composés (figures 4,5,6,7,8,9). Ces courbes, qui sont des droites, ont pour pente n ordre global de la réaction. L'ordonnée à l'origine est $\log v_i$.

Si on exprime le temps en secondes et les concentrations en moles par litre, la vitesse est exprimée en mole x litre⁻¹ x seconde⁻¹.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

	n				log v_i				$v_i \times 10^7$			
	25°	30°	35°	40°	25°	30°	35°	40°	25°	30°	35°	40°
loro-1 ropène-2		2,02	2,05	2,05		-6,74	-6,49	-6,235		1,82	3,23	5,82
loro-1 opyne-2	2,05	2,02	2,03	2,05	-6,545	-6,32	-6,145	-5,945	2,85	4,78	7,16	11,35
loro-1 tyne-2 ol-4	2,03	2,02	2	2	-6,40	-6,22	-6,025	-5,835	3,98	6,02	9,44	14,62
loro-1 tyne-2	2,04	2,02	2,05	2,05	-6,40	-6,215	-6,045	-5,865	3,98	6,09	9,01	13,65
loro-1 thyl-5 xyne-2	2	2,02	2,02	2,07	-6,265	-6,09	-5,96	-5,80	5,43	8,12	11,23	15,85
loro-1 ényl-4 tyne-2	2,20	2,20	2,15	2,15	-6,30	-6,145	-5,96	-5,785	5,01	7,16	10,97	16,04

- TABLEAU V -

A partir de l'ordre global n et de la vitesse initiale v_i , nous calculons pour chaque composé la valeur de la constante de vitesse k , donnée par la relation

$$\log k = \log v_i - n \log a_0$$

La valeur de k est aussi la valeur de la vitesse initiale pour une concentration initiale unitaire $A_0 = 1$ mole/litre.

$$v_i = k A_0^n = k$$

	$k \times 10^3$ $\text{mole}^{-1} \cdot \text{litre} \cdot \text{sec}^{-1}$			
	25°	30°	35°	40°
chloro-1 propène-2		0,313	0,622	1,12
chloro-1 propyne-2	0,548	0,824	1,28	2,183
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,711	1,038	1,511	2,339
chloro-1 octyne-2	0,738	1,05	1,734	2,624
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,869	1,40	1,932	3,281
chloro-1 phényl-4 butyne-2	1,675	2,394	3,048	4,457

- TABLEAU VI -

Si le temps est exprimé en secondes, les concentrations en moles/litre, la constante de vitesse s'exprime en $\text{mole}^{-1} \times \text{litre} \times \text{seconde}^{-1}$.

$$2^\circ / \underline{[RX] = 5 \quad [IK] = 12,5 \cdot 10^{-2} M.}$$

a) Par la méthode graphique utilisée précédemment, nous déterminons la vitesse initiale v_i pour les différentes températures auxquelles nous avons opéré, à partir des graphes $z = f(t)$ dont nous donnons ceux du chloro-1 propyne-2, du chloro-1 butyne-2 ol-4 et du chloro-1 octyne-2 (figures 10, 11, 12) et des courbes $\log v = f(1-z)$.

Les taux de conversion, en fonction du temps, obtenus à partir des graphes $z = f(t)$, sont donnés dans les tableaux suivants :

Halogénure	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
chloro-1 propène-2	0,03	0,055	0,105	0,15	0,19	0,227	0,265
chloro-1 propyne-2	0,058	0,11	0,20	0,275	0,34	0,395	0,443
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,09	0,16	0,27	0,35	0,435	0,50	0,555
chloro-1 octyne-2	0,09	0,165	0,295	0,399	0,485	0,55	0,608
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,12	0,215	0,33	0,425	0,505	0,57	0,627
chloro-1 phényl-4 butyne-2	0,215	0,305	0,42	0,503	0,568	0,62	0,66

- TABLEAU VII - Température = 20° C -

Halogénure	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6h
chloro-1 propène-2	0,045	0,087	0,162	0,23	0,292	0,35	0,405
chloro-1 propyne-2	0,095	0,175	0,295	0,398	0,48	0,555	0,617
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,13	0,23	0,385	0,50	0,585	0,655	0,71
chloro-1 octyne-2	0,14	0,25	0,42	0,545	0,63	0,695	0,75
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,18	0,305	0,485	0,615	0,70	0,753	0,79
chloro-1 phényl-4 butyne-2	0,32	0,43	0,575	0,665	0,732	0,782	0,825

- TABLEAU VIII - Température = 25° C -

Halogénure	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
chloro-1 propène-2	0,08	0,15	0,26	0,355	0,435	0,508	0,567
chloro-1 propyne-2	0,155	0,27	0,427	0,545	0,64	0,72	0,792
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,19	0,325	0,535	0,665	0,75	0,80	0,835
chloro-1 octyne-2	0,205	0,355	0,575	0,708	0,78	0,825	0,85
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,255	0,42	0,54	0,738	0,80	0,84	0,87
chloro-1 phényl-4 butyne-2	0,45	0,57	0,72	0,80	0,843	0,87	0,88

- TABLEAU IX : température = 30° C -

Halogénure	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
chloro-1 propène-2	0,12	0,21	0,37	0,485	0,587	0,672	0,755
chloro-1 propyne-2	0,24	0,405	0,607	0,735	0,815	0,87	0,91
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,28	0,48	0,69	0,805	0,86	0,89	0,905
chloro-1 octyne-2	0,30	0,508	0,74	0,84	0,88	0,90	0,91
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,35	0,54	0,75	0,832	0,865	0,897	0,91

- TABLEAU X : température = 35° C -

Les valeurs de la vitesse initiale v_i' , et de $\log v_i'$ obtenues par extrapolation des droites $\log v = f [\log^i(1-z)]$ sont rassemblées dans le Tableau XI.

	$\log v_i'$				$v_i' \times 10^5$ mole . litre ⁻¹ . sec ⁻¹			
	20°	25°	30°	35°	20°	25°	30°	35°
chloro-1 propène-2	-4,82	-4,603	-4,38	-4,19	1,51	2,49	4,17	6,45
chloro-1 propyne-2	-4,52	-4,313	-4,095	-3,83	3,02	4,86	8,03	14,8
chloro-1 butyne-2 ol-4	-4,37	-4,15	-3,937	-3,72	4,26	7,08	11,62	19,06
chloro-1 octyne-2	-4,285	-4,07	-3,89	-3,69	5,19	8,51	12,89	20,42
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	-4,215	-4	-3,81	-3,62	6,09	10	15,59	24
chloro-1 phényl-4 butyne-2	-4,14	-3,87	-3,59		7,24	13,49	25,71	

- TABLEAU XI -

b) Nous avons calculé les constantes de vitesse K et k respectivement par les relations (6) et (5).

	K x 10 ³ mole ⁻¹ .litre.sec ⁻¹					k x 10 ³ mole ⁻¹ .litre . sec ⁻¹				
	20°	25°	30°	35°	40°	20°	25°	30°	35°	40°
chloro-1 propène-2	0,056	0,09	0,158	0,24	(0,429)	0,129	0,208	0,363	0,552	(0,988)
chloro-1 propyne-2	0,104	0,193	0,328	0,517	(0,912)	0,239	0,444	0,755	1,19	(2,10)
chloro-1 butyne-2 ol-4	0,152	0,26	0,402	0,666	(1,10)	0,35	0,598	0,925	1,523	(2,303)
chloro-1 octyne-2	0,18	0,28	0,447	0,738	(1,097)	0,414	0,644	1,029	1,699	(2,526)
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	0,253	0,376	0,546	0,872	(1,259)	0,582	0,866	1,257	2,008	(2,899)
chloro-1 phényl-4 butyne-2	0,508	0,771	1,021	(1,365)	(1,863)	1,169	1,775	2,351	(3,143)	(4,29)

- TABLEAU XII -

Les valeurs entre parenthèses ne sont pas des valeurs déterminées par l'expérience, mais des valeurs obtenues par extrapolation de la droite $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Ces valeurs de k obtenues par le calcul sont plus exactes que celles déterminées par la méthode graphique, pour des raisons que nous avons déjà précisées.

Les calculs thermodynamiques qui vont suivre ont été faits à partir des valeurs de k données dans le Tableau XII

3°/ Détermination de l'énergie d'activation Ea.

Nous appelons k_2 la constante de vitesse de la réaction.

k_2 est liée à l'énergie d'activation par la relation

$$k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

soit $\text{Log } k_2 = \text{Log } A - \frac{E_a}{RT}$ avec $R = 1,986$

T en ° Kelvin

ou $\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{RT}$ avec $R = 4,57$

Pour chaque composé nous avons tracé les courbes $\log k_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (figure N°13).

Nous obtenons des droites de pente $-\frac{E_a}{R}$

Les valeurs de Ea sont rassemblées dans le Tableau XIII.

	$\frac{E_a}{R}$	Ea kcal/mole
chloro-1 propène-2	4250	19,42
chloro-1 propyne-2	4050	18,50
chloro-1 butyne-2 ol-4	3750	17,13
chloro-1 octyne-2	3600	16,45
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	3150	14,39
chloro-1 phényl-4 butyne-2	2575	11,76

- TABLEAU XIII -

On peut remarquer que l'énergie d'activation, normalement, augmente quand la mobilité de l'atome de chlore, donc la réactivité du chlorure organique, diminue.

4°/ Calcul des caractéristiques thermodynamiques de la formation du complexe activé.

a) Enthalpie $\Delta H^\ddagger$

Elle est donnée par la relation $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$

Nous l'exprimons en kcal/mole. T est la température exprimée en degré Kelvin.

	$\Delta H^\ddagger$ 293	$\Delta H^\ddagger$ 298	$\Delta H^\ddagger$ 303	$\Delta H^\ddagger$ 308	$\Delta H^\ddagger$ 313
chloro-1 propène-2	18,08	18,06	18,03	18,01	17,99
chloro-1 propyne-2	17,17	17,14	17,12	17,10	17,07
chloro-1 butyne-2 ol-4	15,79	15,77	15,75	15,73	15,70
chloro-1 octyne-2	15,11	15,09	15,06	15,04	15,02
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	13,05	13,03	13,01	12,98	12,96
chloro-1 phényl-4 butyne-2	10,42	10,40	10,38	10,36	10,33

- TABLEAU XIV -

b) Energie libre $\Delta G^\ddagger$

Elle est donnée par la relation $\Delta G^\ddagger = - RT \log K^\ddagger$

$K^\ddagger$ est lié à la constante de vitesse k_2 par la relation

$$K^\ddagger = k_2 \cdot \frac{h}{kT} \quad \frac{h}{kT} = 1,610^{-13} \quad \text{pour } T = 298^\circ \text{ K}$$

Les valeurs de $K^\ddagger$ et de $\Delta G^\ddagger$ sont rassemblées dans le Tableau XV

$\Delta G^\ddagger$ est exprimée en kcal/mole

T	293°K	298°K	303°K	308°K	313°K
$\frac{h}{kT}$	$1,62 \cdot 10^{-13}$	$1,610^{-13}$	$1,57 \cdot 10^{-13}$	$1,54 \cdot 10^{-13}$	$1,52 \cdot 10^{-13}$

	$K^+ \times 10^{17}$						ΔG^+				
	K_{293}^+	K_{298}^+	K_{303}^+	K_{308}^+	K_{313}^+		ΔG_{293}^+	ΔG_{298}^+	ΔG_{303}^+	ΔG_{308}^+	ΔG_{313}^+
chloro-1 propène-2	2,09	3,32	5,71	8,54	15,042		22,33	22,42	22,48	22,60	22,62
chloro-1 propyne-2	3,88	7,10	11,87	18,42	31,98		21,973	21,978	22,04	22,13	22,15
chloro-1 butyne-2 ol-4	5,69	9,56	14,55	23,73	31,98		21,75	21,80	21,92	22,04	22,10
chloro-1 octyne-2	6,73	10,3	16,18	26,3	38,47		21,65	21,75	21,85	21,92	22,04
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	9,47	13,85	19,77	31,08	44,15		21,45	21,58	21,73	21,82	21,95
chloro-1 phényl-4 butyne-2	19,02	28,4	36,98	48,65	65,33		21,05	21,16	21,35	21,54	21,71

- TABLEAU XV -

c) Entropie $\Delta S^\ddagger$

Elle est donnée par la relation $\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T}$

Les valeurs de $\Delta S^\ddagger$ sont rassemblées dans le Tableau XVI.

$\Delta S^\ddagger$ est exprimée en calories/mole/°

	$\Delta S^\ddagger_{293}$	$\Delta S^\ddagger_{298}$	$\Delta S^\ddagger_{303}$	$\Delta S^\ddagger_{308}$	$\Delta S^\ddagger_{313}$
chloro-1 propène-2	-14,5	-14,6	-14,6	-14,9	-14,8
chloro-1 propyne-2	-16,3	-16,2	-16,2	-16,3	-16,2
chloro-1 butyne-2 ol-4	-20,3	-20,2	-20,3	-20,4	-20,4
chloro-1 octyne-2	-22,3	-22,3	-22,3	-22,3	-22,4
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	-28,6	-28,6	-28,7	-28,6	-28,7
chloro-1 phényl-4 butyne-2	-36,2	-36,1	-36,2	-36,3	-36,3

- TABLEAU XVI -

On peut remarquer que $\Delta S^\ddagger$, pour chaque composé, est approximativement constante.

Examen des résultats.

Les valeurs de la constante de vitesse k obtenues par la méthode graphique et par la méthode mathématique sont en bon accord. Elles nous permettent de constater, d'une part que le chloro-1 propyne-2 est nettement plus réactif que le chloro-1 propène-2, et d'autre part que la substitution du H acétylénique du chloro-1 propyne-2 par un radical alcoyle a pour effet d'exalter assez nettement la mobilité de l'atome de chlore en position propargylique.

Il est une pratique courante, quand on étudie la cinétique d'une réaction dans une série telle que la nôtre, de donner les réactivités relatives des composés de la série par rapport au premier terme de cette série.

Pour une température, on considère la constante de vitesse du premier terme de la série comme étant égale à l'unité, et on calcule pour chaque composé un facteur de multiplicité A d'après la relation

$$\frac{k_{\text{composé}}}{k_{\text{réf}}} = A$$

1°/ Réactivités relatives par rapport au chloro-1 propène-2

a) $k_{20} = 1$

	20°	25°	30°	35°	40°
chloro-1 propène-2	1	1,61	2,81	4,27	7,65
chloro-1 propyne-2	1,85	3,44	5,85	9,22	16,27
chloro-1 butyne-2 ol-4	2,71	4,63	7,17	11,88	17,85
chloro-1 octyne-2	3,20	4,99	7,97	13,17	19,58
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	4,51	6,71	9,74	15,56	22,47
chloro-1 phényl-4 butyne-2	9,06	13,75	18,22	24,36	33,25

- TABLEAU XVII -

b) $\underline{k}_0 = 1$

	20°	25°	30°	35°	40°
chloro-1 propène-2	1	1	1	1	1
chloro-1 propyne-2	1,85	2,13	2,07	2,15	2,12
chloro-1 butyne-2 ol-4	2,71	2,87	2,54	2,77	2,33
chloro-1 octyne-2	3,20	3,09	2,83	3,07	2,55
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	4,51	4,16	3,46	3,63	2,93
chloro-1 phényl-4 butyne-2	9,06	8,53	6,47	5,69	4,34

- TABLEAU XVIII -

2°/ Réactivités relatives par rapport au chloro-1 propyne-2a) $\underline{k}_{20} = 1$

	20°	25°	30°	35°	40°
chloro-1 propène-2	0,53	0,87	1,51	2,30	4,13
chloro-1 propyne-2	1	1,85	3,15	4,97	8,78
chloro-1 butyne-2 ol-4	1,45	2,50	3,87	6,41	9,63
chloro-1 octyne-2	1,73	2,69	4,30	7,10	10,56
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	2,43	3,62	5,25	8,40	12,12
chloro-1 phényl-4 butyne-2	4,89	7,42	9,83	13,15	17,94

- TABLEAU XIX -

b) $\underline{k_0} = 1$

	20°	25 °	30°	35°	40°
chloro-1 propène-2	0,53	0,46	0,48	0,46	0,47
chloro-1 propyne-2	1	1	1	1	1
chloro-1 butyne-2 ol-4	1,45	1,34	1,22	1,28	1,09
chloro-1 octyne-2	1,73	1,45	1,36	1,42	1,20
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	2,43	1,95	1,66	1,68	1,38
chloro-1 phényl-4 butyne-2	4,89	3,99	3,11	2,64	2,04

- TABLEAU XX -

Le calcul des réactivités relatives nous permet de constater (tableau XVIII et tableau XX) que la différence de réactivité entre le chloro-1 propyne-2 et les chlorures acétyléniques diminue assez régulièrement quand la température augmente.

Cette remarque peut aussi être faite à partir du graphique $\log k = f(\frac{1}{T})$, sur lequel on voit les droites se rapprocher progressivement quand $\frac{1}{T}$ la température augmente.

3°/ Si on désigne nos composés par la formule générale $R-C\equiv C-CH_2Cl$, on peut classer les radicaux R par ordre décroissant de la réactivité:



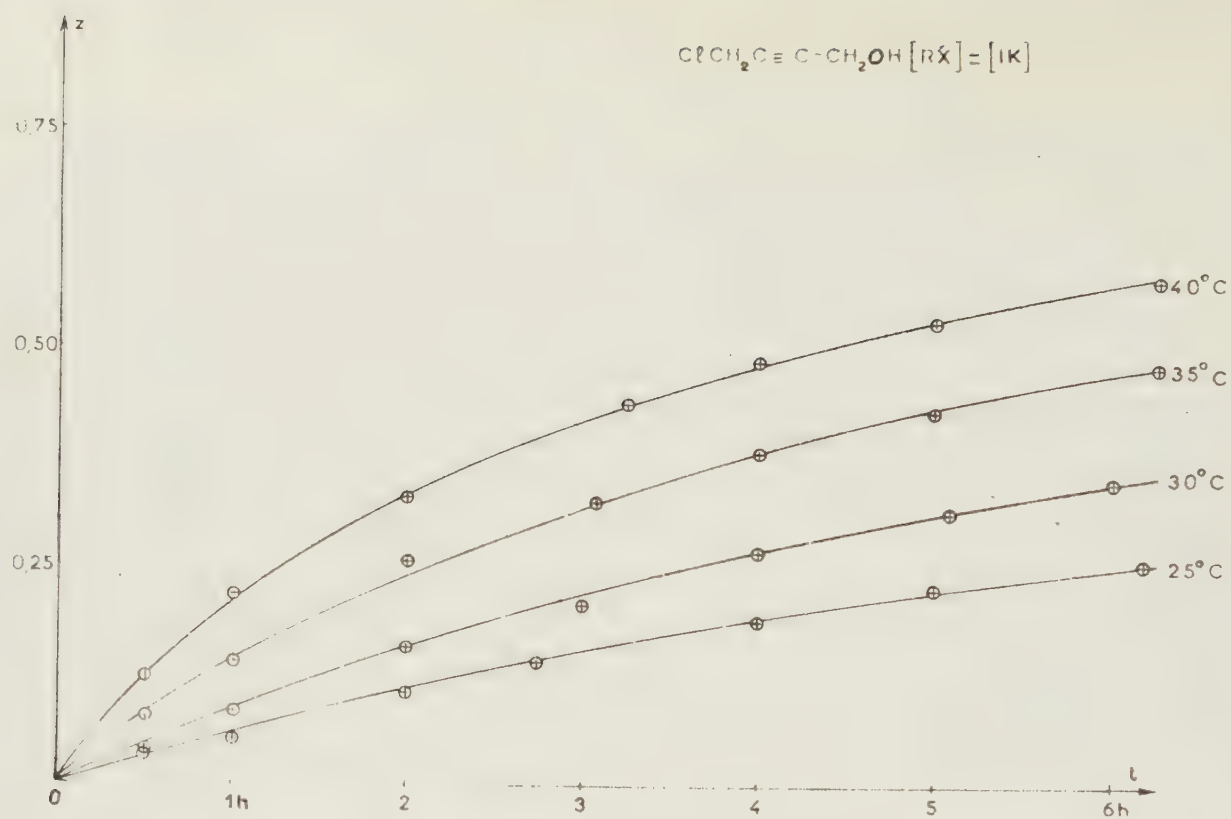


Figure 1

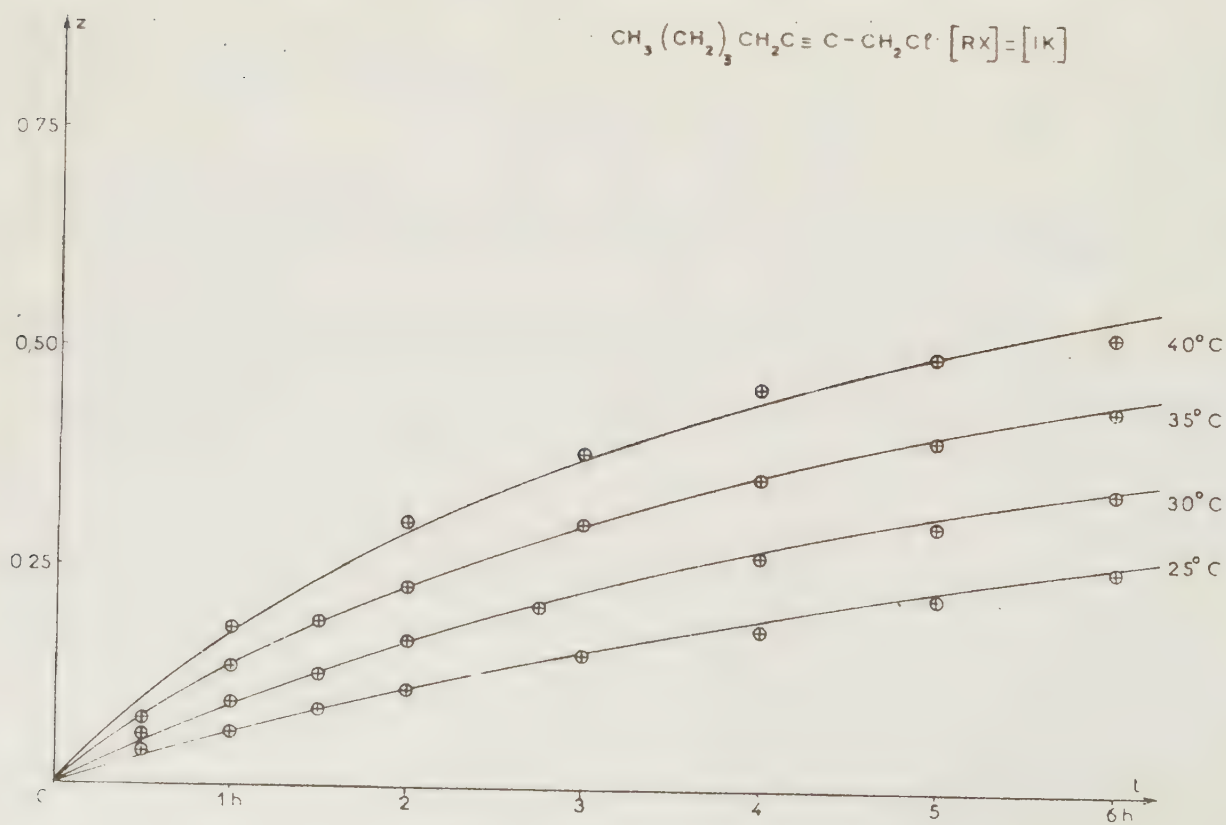


Figure 2

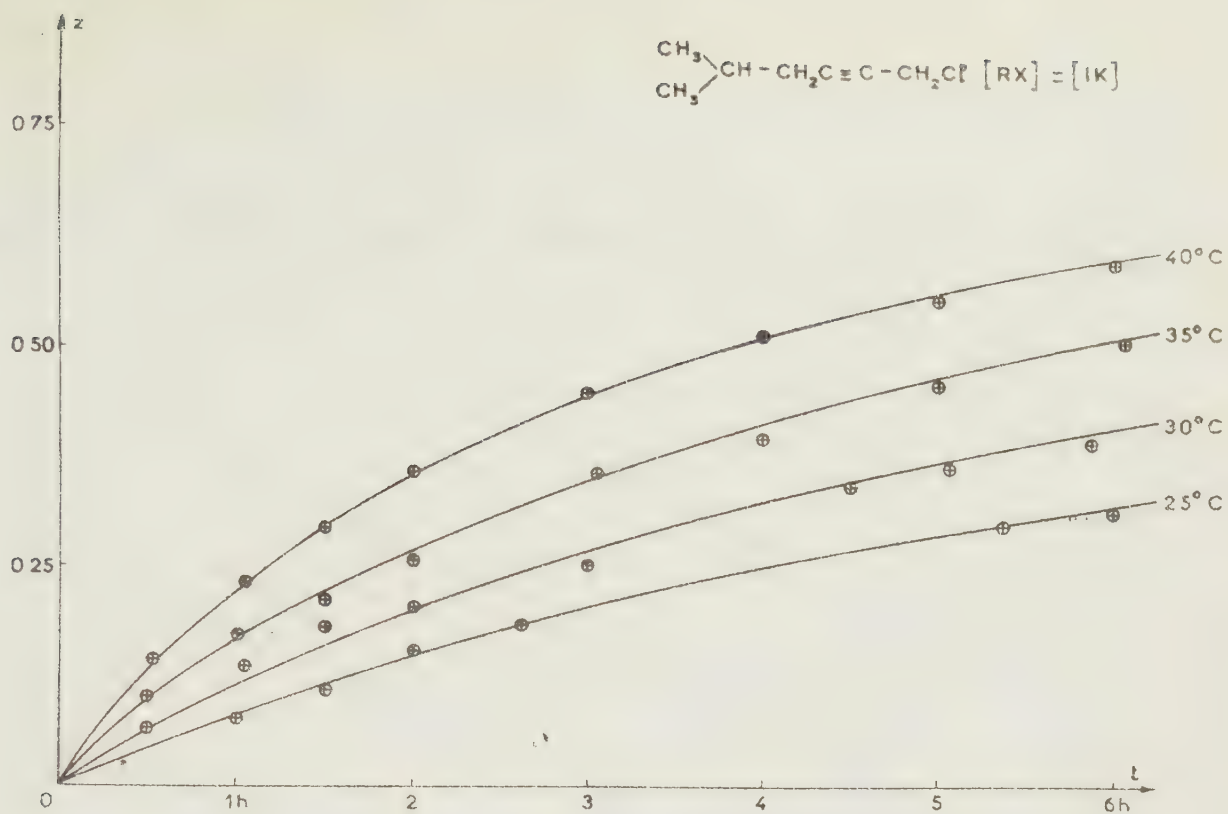


Figure 3

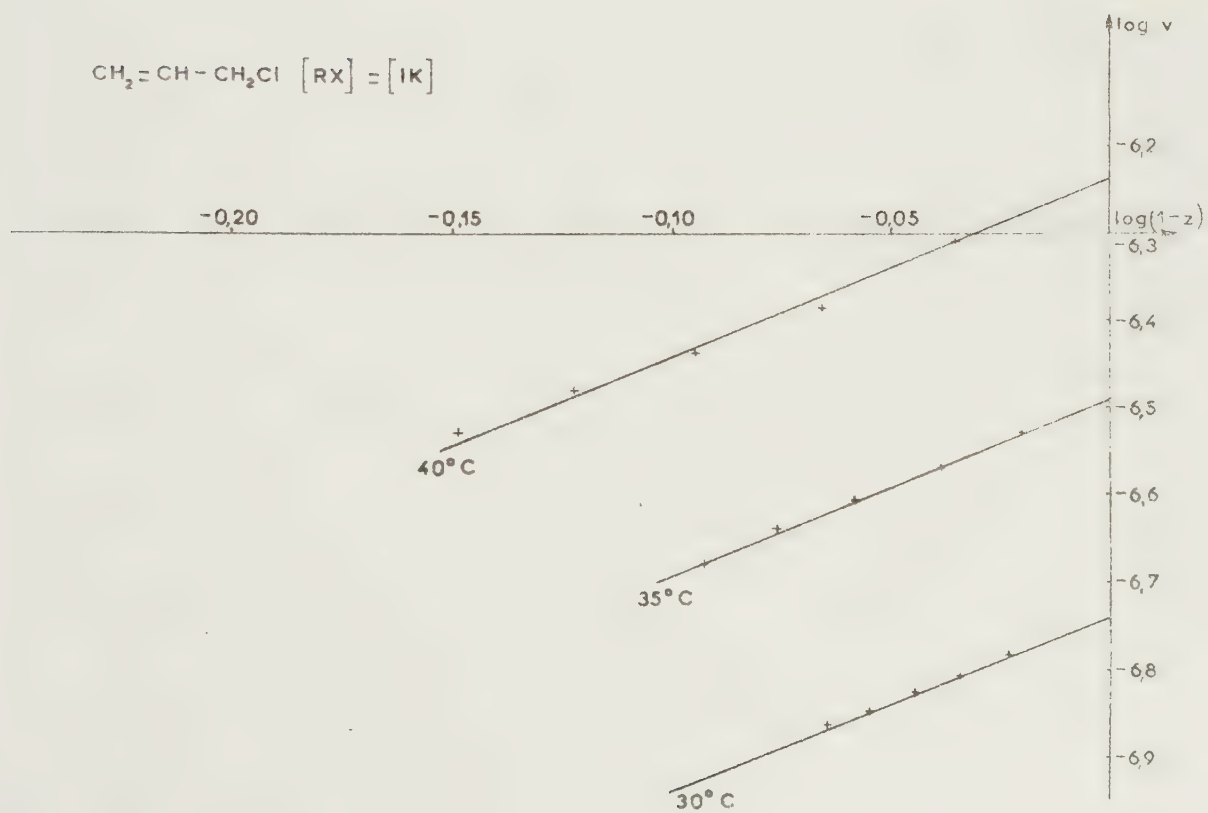
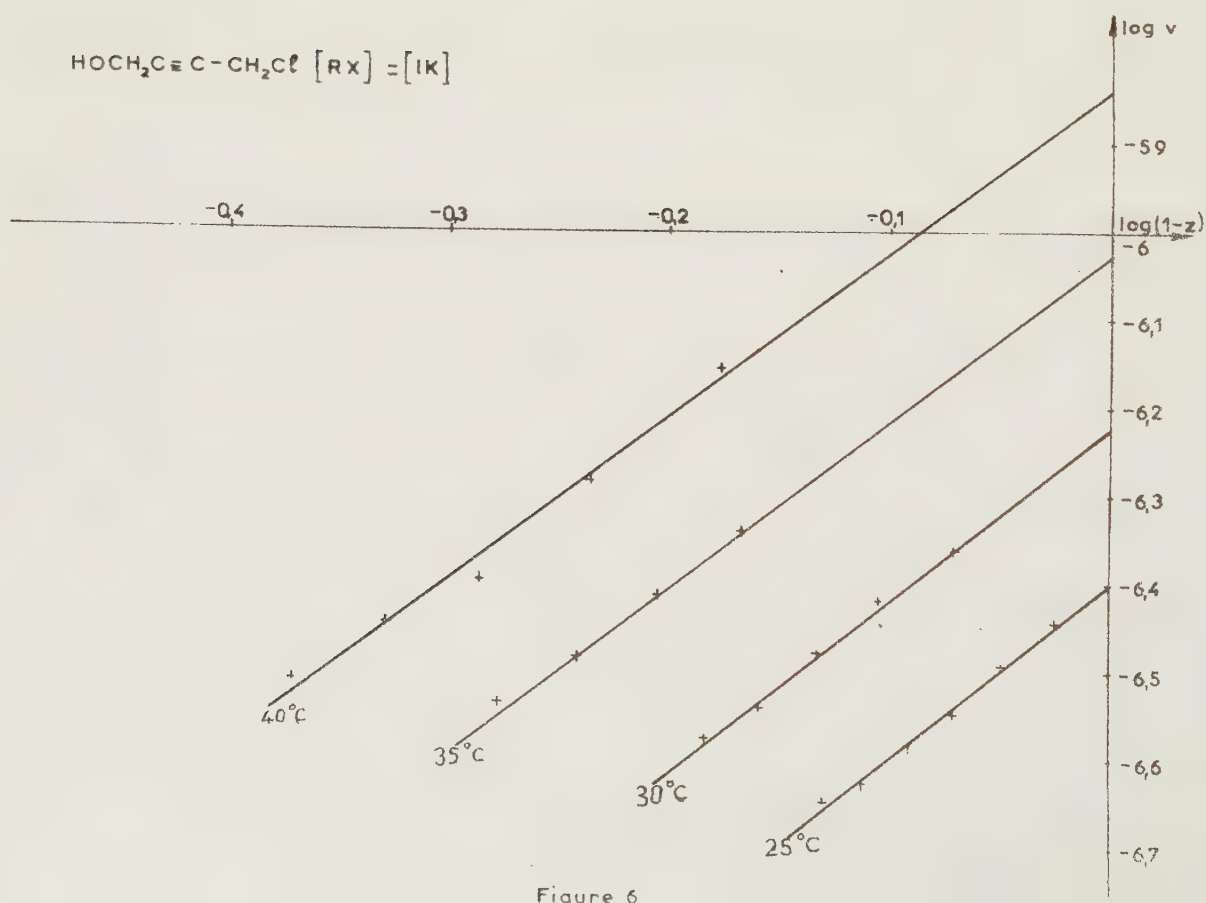
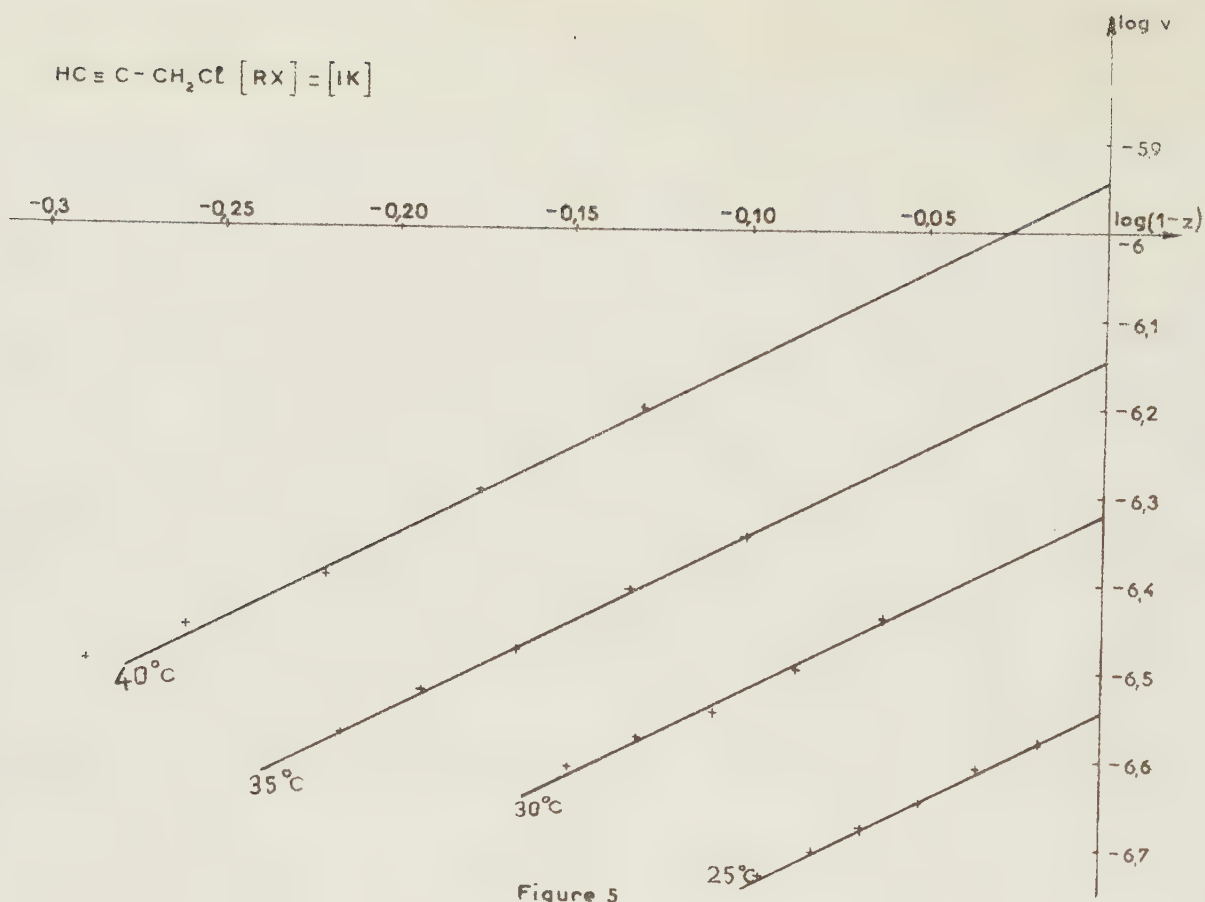


Figure 4



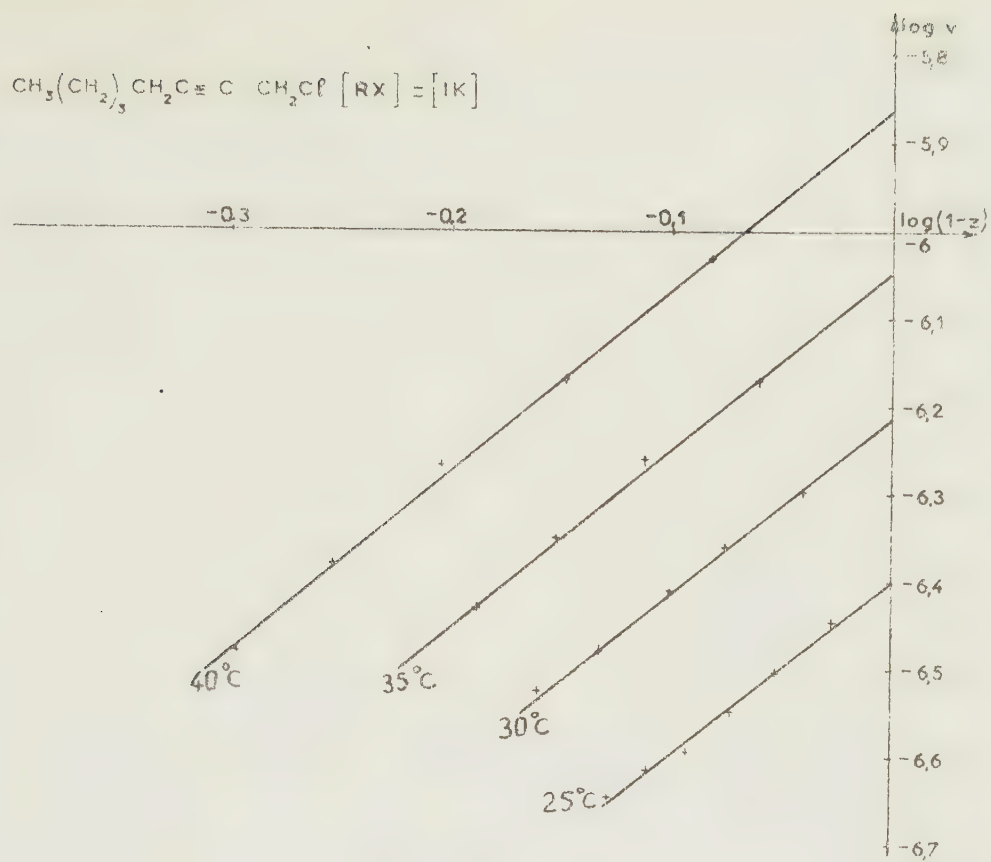


Figure 7

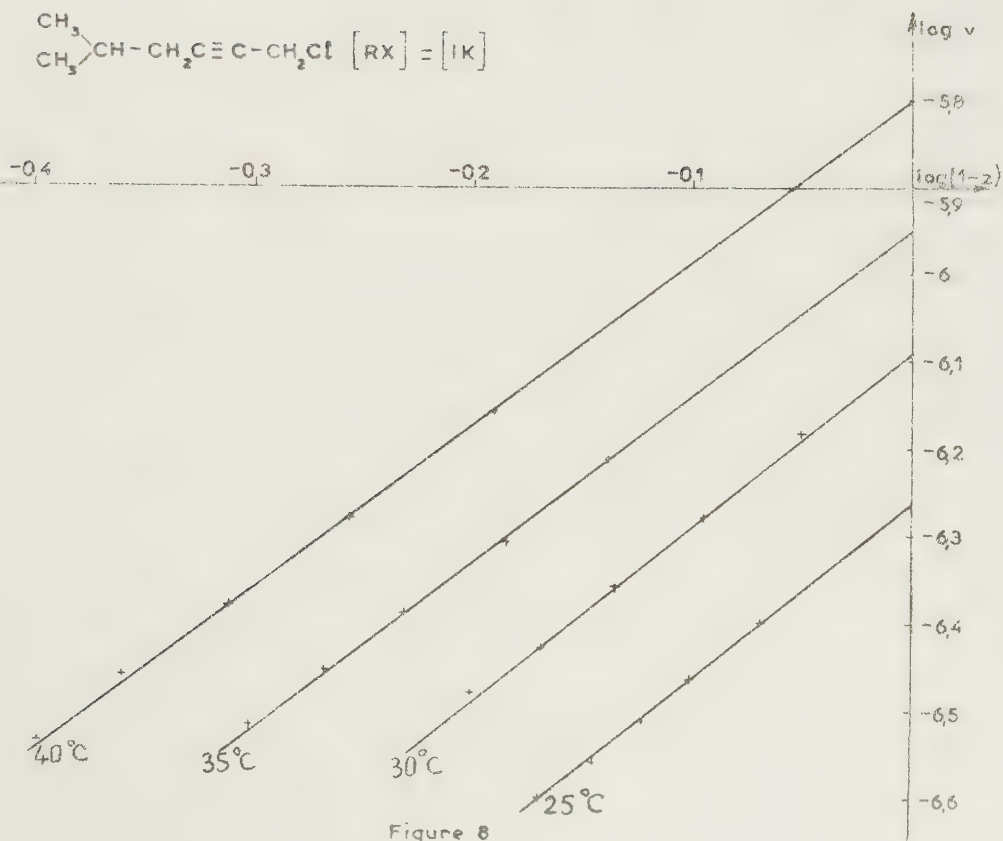
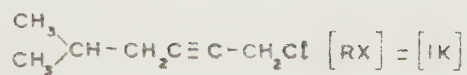
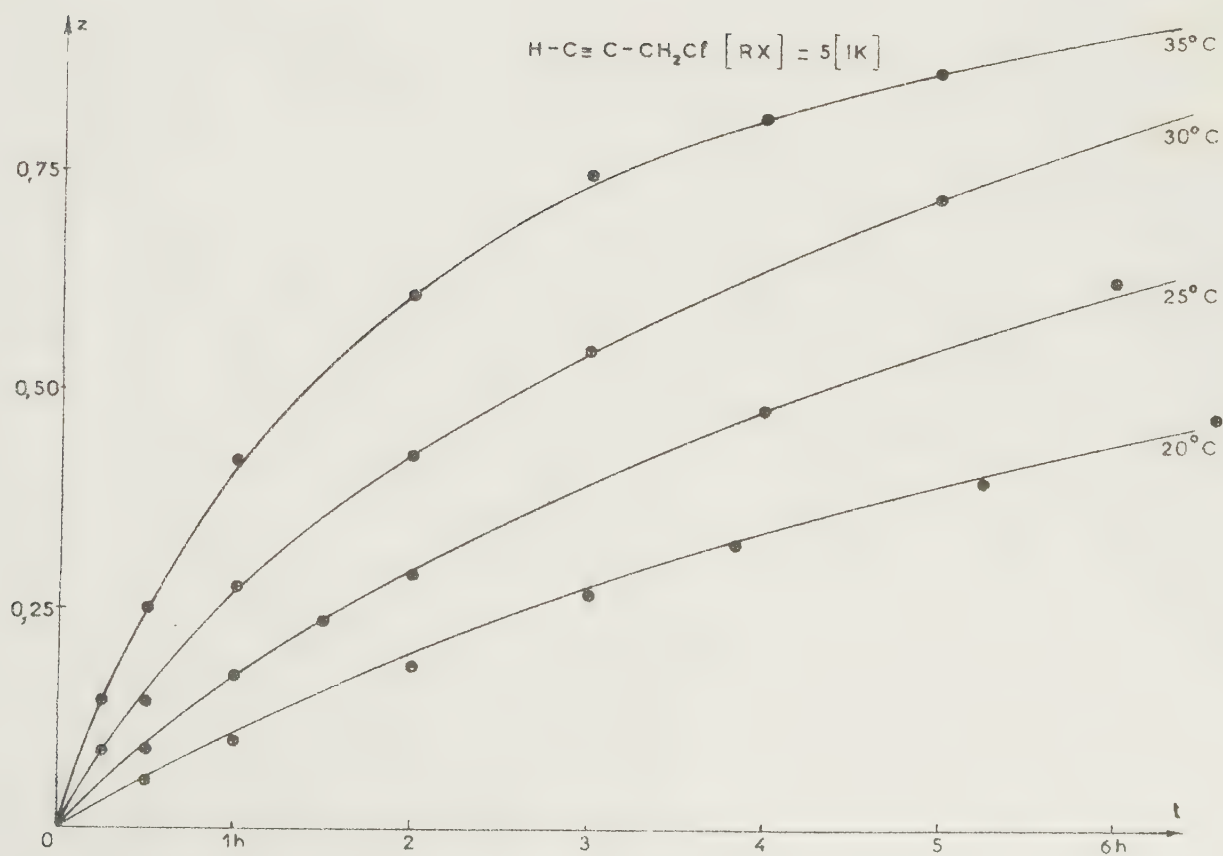
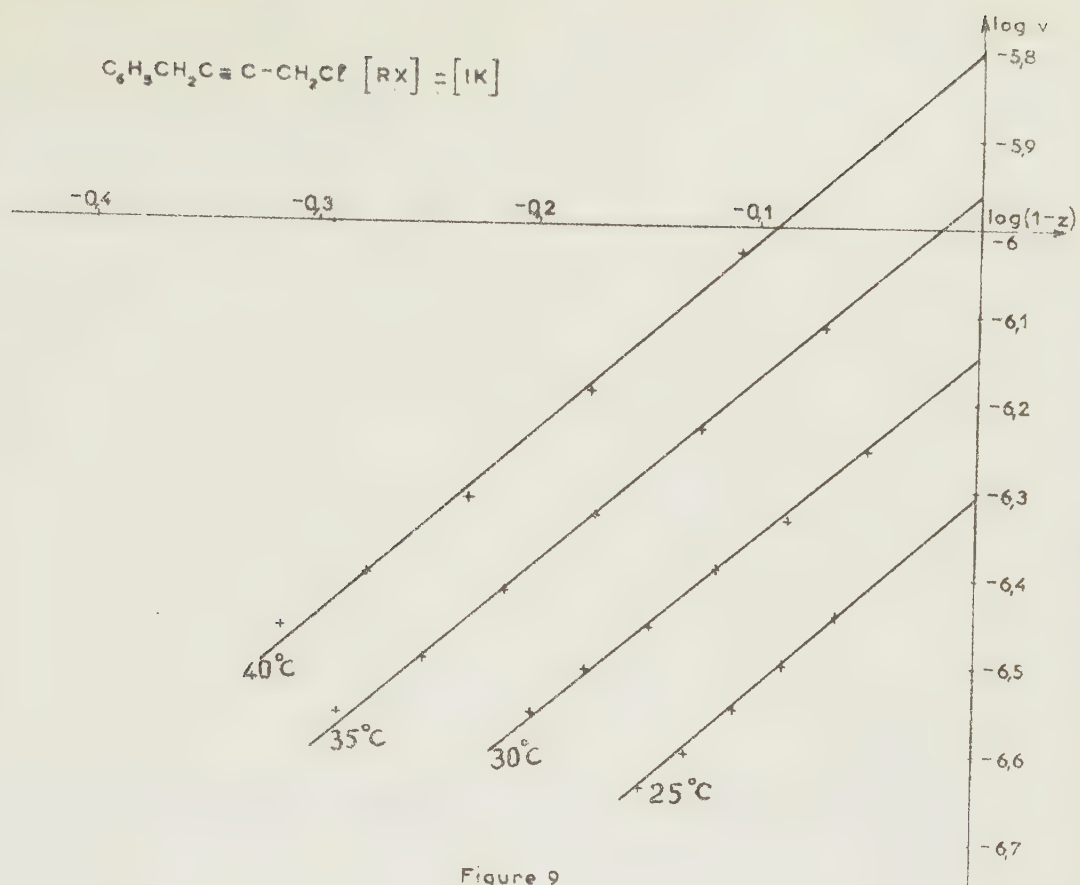


Figure 8



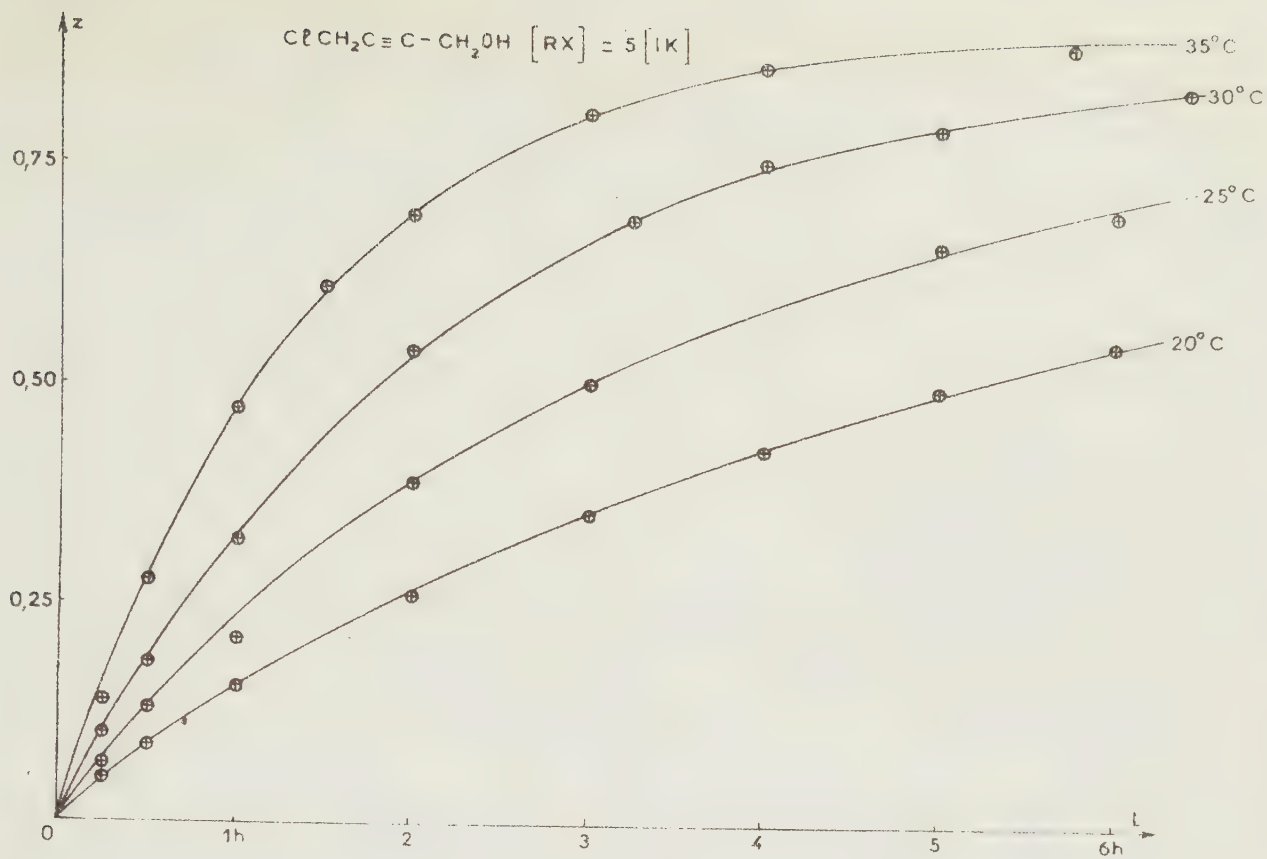


Figure 11

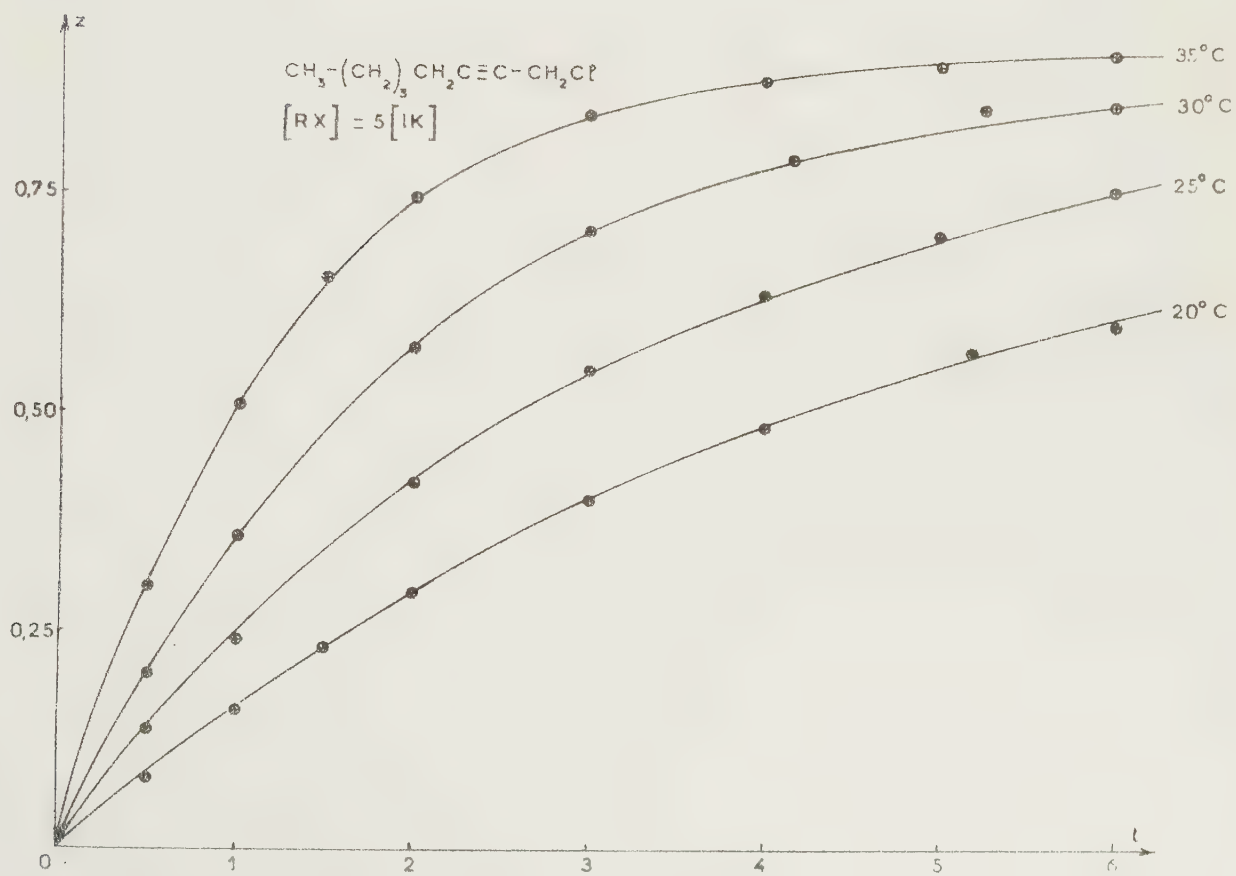


Figure 12

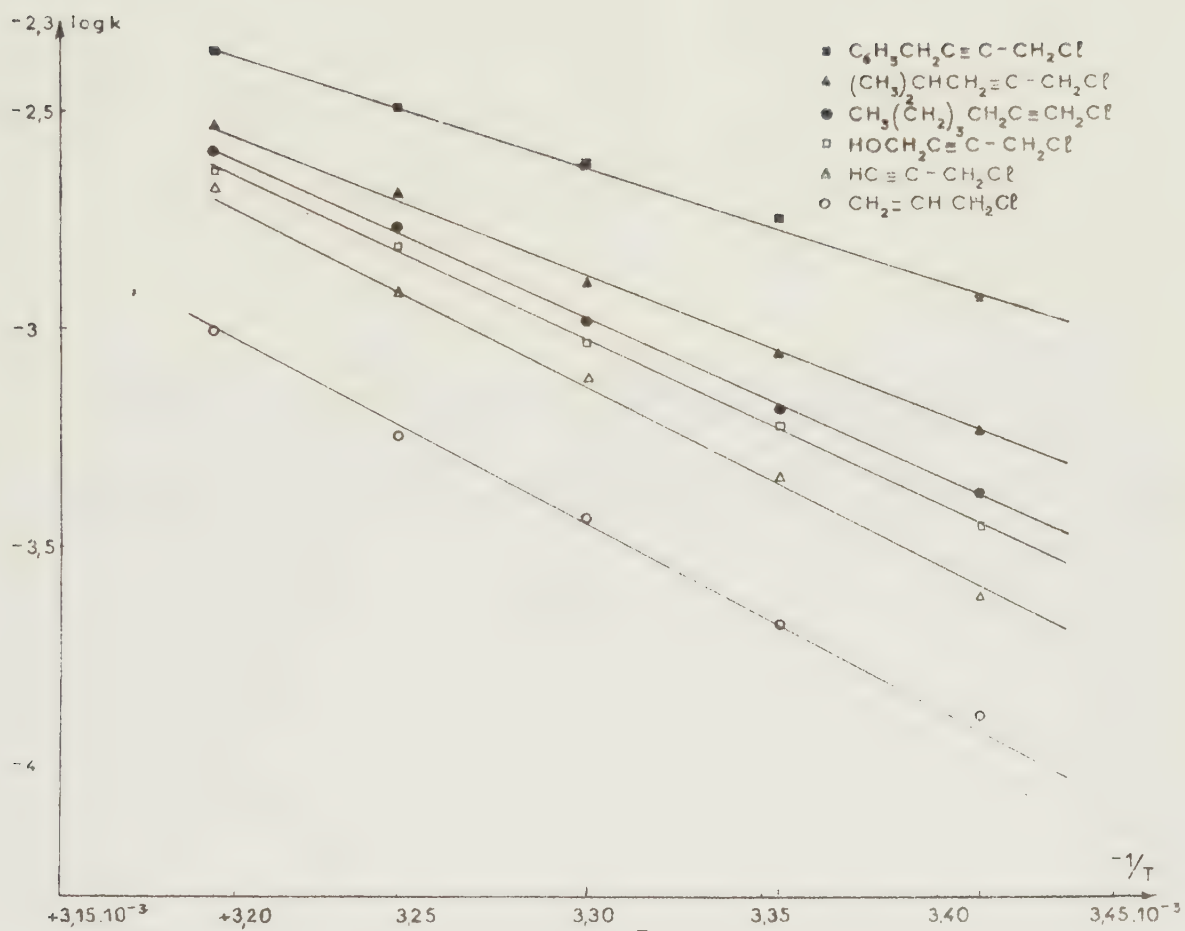


Figure 13

T R O I S I E M E P A R T I E

ETUDE DE LA REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DE

CHLORURES PRIMAIRES α -ACETYLENIQUES DU TYPE $R-C\equiv C-CH_2Cl$

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE ET BIBLIOGRAPHIQUE

La polarographie a été inventée en 1922 par le professeur HEYROVSKY, et jusqu'en 1936 ce chercheur et ses collaborateurs en ont été les pionniers. Mais depuis unevingtaine d'années on assiste à un développement considérable des recherches dans ce domaine. Ce succès est dû aux possibilités extrêmement variées de la polarographie, tant en chimie minérale qu'en chimie organique, qu'il s'agisse d'études fondamentales ou d'applications analytiques.

I°/ NOTIONS GENERALES SUR LA POLAROGRAPHIE CLASSIQUE.

L'étude polarographique d'une substance en solution consiste essentiellement à tracer une courbe intensité-potentiel.

On applique une différence de potentiel variable entre deux électrodes plongeant dans la solution à électrolyser, l'une servant d'électrode de référence, l'autre étant le siège de la réaction électrochimique considérée.

D'une façon générale sous l'influence d'un champ électrique, le transport de matière au sein de la solution se fait par convection, migration et diffusion.

En polarographie on opère dans des conditions telles que la substance à doser ne puisse arriver aux électrodes que par diffusion.

Le transport de matière par convection est facilement éliminé en évitant toute agitation de la solution et en opérant dans des conditions isothermes.

Pour éliminer le transport de la substance par migration, on ajoute à la solution un électrolyte indifférent, appelé encore électrolyte support, c'est-à-dire un électrolyte dont les ions ne réagissent pas ou réagissent plus difficilement aux électrodes dans les conditions de travail que la substance à doser.

Sa concentration doit être de cent à mille fois plus grande que celle de la substance à doser. On conçoit dès lors que, étant en grand excès les ions de l'électrolyte indifférent assurent pratiquement la totalité du courant par migration.

Quand on augmente alors la tension entre les deux électrodes, à partir d'un certain potentiel la substance est oxydée ou réduite, et le courant augmente rapidement. La concentration de la substance au voisinage de l'électrode diminue et la diffusion amène de plus en plus de substance. La vitesse de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration entre le voisinage de l'électrode et le sein de la solution. Quand l'électrolyse est suffisamment rapide, la concentration au voisinage de l'électrode tend vers zéro et la vitesse de diffusion de la substance devient constante. On a alors un courant de diffusion maximum i_d , appelé courant limite de diffusion.

A partir de ce moment, la substance qui arrive à l'électrode est immédiatement réduite ou oxydée, et sa concentration à la surface de l'électrode reste constante, et d'une valeur petite et négligeable par rapport à sa concentration au sein de la solution.

On obtient une courbe intensité potentiel dont le maximum est proportionnel à la concentration de la substance électrolysée.

Sa position dans l'échelle des tensions, que l'on caractérise par le potentiel pour lequel $i = i_d/2$ que l'on appelle potentiel de demi vague $E_{1/2}$, est caractéristique de la substance électrolysée.

Généralement, l'électrode de référence est une électrode en calomel-chlorure de potassium saturé, et dans le cas de la réduction la cathode est une électrode à gouttes de mercure.

L'écoulement du mercure est assuré par une certaine hauteur h de mercure, et le courant-limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée de h . La courbe $\log i = f(\log h)$ est une droite de pente $\frac{1}{2}$.

Cette proportionnalité, entre d'une part i_d et la concentration, et d'autre part, i_d et $\sqrt{h}$, est mise en évidence par l'équation d'ILKOVIC, établie mathématiquement :

$$i = 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad \text{à } 25^\circ$$

- i = courant d'électrolyse exprimé en microampères
 n = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique.
 D = coefficient de diffusion de l'espèce électrolysée en cm^2/s
 m = vitesse d'écoulement du mercure en mg/s
 t = temps de goutte en secondes
 C = concentration en millimoles/litres.

Le produit $m^{2/3} t^{1/6}$ est proportionnel $h^{1/2}$

Quelques précautions doivent être prises lors du tracé d'un polarogramme:

- éviter les agitations ou vibrations,
- éliminer l'oxygène dissous, facilement réductible, par barbotage préalable d'un gaz inerte,
- additionner de très petites quantités de substance colloïdale à la solution à électrolyser (généralement de la gélatine), afin d'éliminer des anomalies que présentent souvent les vagues polarographiques et désignées sous le nom de maxima polarographiques.

2°/ POLAROGRAPHIE APPLIQUEE AU DOMAINE DE LA CHIMIE ORGANIQUE.

Quelques modifications pratiques sont nécessaires quant à la mise en oeuvre de la méthode dans ce domaine, qui sont largement précisées dans deux mises au point de SOUCHAY (103) et LE GUILLANTON (104), en même temps que des résultats généraux obtenus à ce jour.

Nous ne signalerons que deux points particuliers. L'utilisation d'un solvant anhydre ou partiellement aqueux, nécessaire pour solubiliser la substance organique, pose le problème du choix de l'électrolyte indifférent. Généralement on utilise des sels d'ammonium quaternaires, qui sont particulièrement intéressants parce que ne se décomposant qu'à des potentiels très négatifs (105).

Au point de vue technique, il faut apporter une petite modification.

La cellule doit être séparée de l'électrode au calomel par un pont agar-KCl (106)(107) ou mieux par un tampon agar-KCl placé entre deux disques de verre fritté (108) dans la cellule en H de LINGANE et LAITINEN (109), ce dispositif étant parfois modifié par certains auteurs (110)(111)(112).

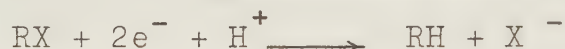
3°/ REDUCTION POLAROGRAPHIQUE D'HALOGENURES ORGANIQUES.

De nombreux halogénures organiques ont été réduits à l'électrode à gouttes de mercure.

Nous ne citerons que quelques travaux, ceux de NEIMAN, RYABOV et SHEYANAVA (113) sur des composés halogénés divers; ceux de KIRRMANN, SAINTON et FEDERLIN (114) sur des halogénures aliphatiques; ceux de LEVIN et FODIMAN (115), de LAMBERT et KABAYASHI (116) sur des halogénures d'alcoyles et cyclaniques; ceux de STACKELBERG et STRACKE (117), de KIRRMANN et KLEINE-PETER (118), de KLEINE-PETER (119) sur des composés halogénés insaturés, du type allylique notamment.

De nombreux ouvrages donnent les valeurs des potentiels de demi-vague et des courants de diffusion (120)(121).

La réduction se fait par substitution de l'atome d'halogène par un atome d'hydrogène, suivant le mécanisme proposé par STACKELBERG (117):



Dans les deux cas, la réaction consomme 2 électrons par molécule d'halogénure réduite.

A la lumière des résultats obtenus à ce jour, on peut dégager quelques règles relatives à la réduction d'halogénures organiques:

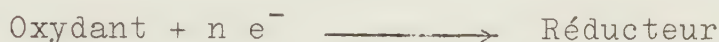
- les iodures se réduisent plus facilement que les bromures, qui eux-mêmes se réduisent plus facilement que les chlorures.
- plus il y a d'atomes d'halogène sur un atome de carbone moins le potentiel de demi-vague est négatif et plus le nombre de vagues est grand.
- les halogénures allyliques sont réduits plus facilement que les halogénures d'alcoyles, eux-mêmes plus réductibles que les halogénures vinyliques.
- plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus la réduction est difficile (122)(123)(124).

- la facilité de réduction d'un atome d'halogène attaché à un noyau aromatique est identique à celle d'un atome d'halogène fixé à un gros groupement alcoyle.
- le potentiel de demi-vague est indépendant du pH (115).
- la facilité de la réduction augmente avec la classe de l'halogénure (125).

4°/ COULOMETRIE.

La coulométrie consiste en la détermination de la quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une réaction électrochimique.

La réaction de la réduction d'un halogénure organique est du type



1) Connaissant la quantité d'électricité, c'est-à-dire le nombre total d'électrons échangés, et n , c'est-à-dire le nombre d'électrons échangés par molécule d'oxydant, on en déduit la quantité d'oxydant qui a été réduite. C'est un dosage coulométrique direct.

2) Réciproquement connaissant la quantité d'oxydant et déterminant la quantité d'électricité mise en jeu pour sa réduction, on en déduit n .

L'électrolyse est le plus souvent réalisée à potentiel contrôlé.

Il faut définir les conditions d'électrolyse telles que la seule réaction électrochimique étudiée soit mise en jeu (rendement en courant 100 %). La connaissance de la courbe intensité-potentiel permet de résoudre ce problème. On choisit le potentiel de façon à se placer sur le palier de diffusion, afin d'avoir l'intensité la plus grande possible.

Au cours du dosage coulométrique, la concentration C du corps à réduire (ou oxyder) décroît constamment. Par conséquent l'intensité diminue et tend vers zéro en même temps que C .

La loi de variation de l'intensité i en fonction du temps est une exponentielle dont l'équation est :

$$i = i_0 \cdot 10^{-At}$$

La quantité d'électricité nécessaire à la réaction totale est

$$Q = \int_0^{\infty} i \cdot dt, \text{ soit :}$$

$$Q = \int_0^{\infty} i_0 \cdot 10^{-At} = \frac{i_0}{2,3A}$$

On peut obtenir la quantité d'électricité en mesurant le courant d'électrolyse en fonction du temps et en déterminant l'intégrale $Q = \int_0^{\infty} i dt$ par planimétrie de l'aire comprise entre la courbe $i = f(t)$ et l'axe $i = 0$.

En pratique, on ne prolonge pas l'électrolyse jusqu'à la fin de la réaction électrochimique.

On détermine i_0 et A à partir du graphique $\log i = f(t)$ qui est une droite de pente A . ($\log i = \log i_0 - At$), ce qui permet de connaître la quantité d'électricité consommée.

La quantité de substance réduite (ou oxydée) m , exprimée en molécules-grammes, est égale à $\frac{Q}{nF}$ avec $F = 96.500$ coulombs.

La connaissance de m permet de déterminer n , et inversement.

Nous avons étudié la réduction polarographique des chlorures suivants, du type $R-C\equiv C-CH_2Cl$.

- chloro-1 propyne-2
- chloro-1 butyne-2 ol-4
- chloro-1 octyne-2
- chloro-1 méthyl-5 hexyne-2
- chloro-1 phényl-4 butyne-2
- dichloro-1,4 butyne-2

dans le but de connaître l'influence du radical R sur la facilité de réduction des chlorures.

Nous avons opéré dans deux milieux hydro-alcooliques différents avec des électrolytes indifférents divers.

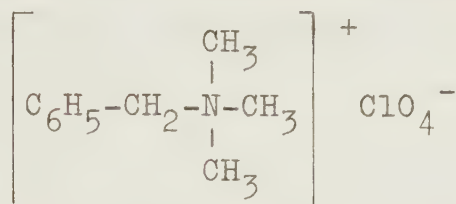
1) Eau-éthanol 70 % - 30 %

Nous avons étudié l'influence du pH sur le potentiel de demi-vague, en opérant à plusieurs pH, dont la valeur est fixée par la nature d'un couple d'électrolytes indifférents judicieusement choisis.

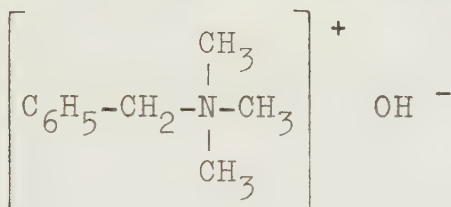
Nous avons constaté que le pH n'a pas d'influence sur le potentiel de demi-vague, aux erreurs expérimentales près.

2) Eau-Méthanol 60 % - 40 %

- électrolyte indifférent: perchlorate de benzyl triméthyl ammonium



- électrolyte indifférent: hydroxyde de benzyl triméthyl ammonium



Dans ce dernier cas, pour lequel nous avons un pH fortement basique supérieur à 10, nous avons constatés deux phénomènes suivants: si on électrolyse la solution de chlorure à des temps de plus en plus longs à partir du moment de sa préparation on constate, d'une part l'apparition d'une seconde vague polarographique dont le potentiel de demi-vague est le même pour tous les composés, dans la région -1,72 V, - 1,74 V, vague qui est de plus en plus importante dans le temps, et d'autre part une diminution du courant de diffusion total, c'est-à-dire une diminution de la concentration de chlorure susceptible d'être réduit à un potentiel inférieur à - 2 V.

Pour la plupart des vagues polarographiques que nous avons obtenues, nous avons vérifié que:

- le courant de diffusion est proportionnel à la concentration en halogénure,
- le courant de diffusion est proportionnel à la racine carrée de la hauteur de la colonne de mercure.

Les potentiels de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$ ont été déterminés

- soit à partir des courbes $\log \frac{i}{i_d - i} = f(E)$
- soit directement à partir des courbes intensité-potentiel, en prenant comme valeur de $E_{\frac{1}{2}}$ le potentiel du point de la courbe pour lequel $i = \frac{i_d}{2}$.

Nous avons vérifié, dans le cas du chloro-1 phényl-4 butyne-2 en milieu eau-éthanol à pH = 6,95, que la réaction électrochimique met en jeu 2 électrons par molécule de chlorure, par une coulométrie à potentiel contrôlé.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

1°/ CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES.

Nous avons réalisé l'étude polarographique de nos chlorures primaires α -acétyléniques avec un polarographe A O I P basé sur le principe de DU BELLAY.

La cellule utilisée est la cellule en H de LINGANE et LAITINEN.

L'électrode de référence est une électrode au calomel et chlorure de potassium saturé, plongeant dans une solution aqueuse saturée de chlorure de potassium placée dans l'une des deux branches de la cellule.

Les deux compartiments de la cellule sont séparés par un pont agar-KCl fraîchement préparé et déposé sur un disque de verre fritté.

L'électrode utilisée comme cathode est une électrode à gouttes de mercure classique.

La hauteur du réservoir de mercure est tel que le temps de goutte soit compris entre 3 et 6 secondes.

Avant chaque mesure, on fait barboter de l'azote dans la solution à électrolyser pendant 5 à 10 minutes, et pendant la mesure la surface de la solution est balayée constamment par un faible courant d'azote, tel qu'il n'y ait pas vibration de la solution.

Nous avons opéré avec une concentration d'électrolyte indifférent constante et égale à 10^{-1} M (force ionique de 10^{-1} pour l'étude en fonction du pH)₂₃ et une concentration en chlorure organique comprise entre $0,2 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-5} M.

Nous avons choisi une teneur en alcool de nos milieux hydro-alcooliques compatible avec la solubilité des chlorures étudiés et celle des différents électrolytes supports.

Nous avons opéré en présence de gélatine, dont la concentration de 0,01 % en poids est optimum pour d'une part éviter les maxima des courbes intensité-potentiel, et d'autre part éviter une perturbation de la vague polarographique au voisinage immédiat du pailier.

Nous n'avons pas déterminé la valeur du courant résiduel en traçant la courbe intensité-potentiel avec le seul électrolyte support présent dans la solution. En effet, la première partie de nos courbes intensité-potentiel est une droite généralement très proche de l'axe $i = 0$. Nous avons extrapolé cette droite, et à un potentiel donné nous avons retranché la valeur du courant résiduel de la valeur apparente du courant de diffusion pour avoir la valeur réelle du courant de diffusion.

2°/ RESULTATS OBTENUS DANS LE MILIEU EAU-ETHANOL 70 % - 30 %.

Dans ce milieu nous avons étudié la réduction du chloro-1 phényl-4 butyne-2 à différents pH, le pH étant fixé par un tampon qui est en même temps l'électrolyte indifférent.

a) Solutions tampons utilisées.

Nous avons opéré dans des conditions de concentration en électrolyte support telles que la force ionique des solutions soit constante et égale à 10^{-1} .

La force ionique est donnée par la relation

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$$

z_i = charge de l'ion considéré
 C_i = concentration de l'ion dans la solution.

Nous connaissons donc, pour chaque tampon, la concentration de l'électrolyte support.

Les données expérimentales sont rassemblées dans le Tableau I.

N° du pH	Couple tampon	Concentration dans eau-alcool 70 % - 30 %	pH théorique	pH réel dans eau	pH réel dans alcool 30%
1	HCl	$10^{-1}M$	1	1	
2	$ClCH_2COONa$ $ClCH_2COOH$	$10^{-1}M$	1,9	1,8	2,27
3	$ClCH_2COONa$ $ClCH_2COOH$	$10^{-1}M$ $10^{-1}M$	2,9	2,8	3,19
4	$ClCH_2COONa$ $ClCH_2COOH$	$10^{-1}M$ $10^{-2}M$	3,9	3,8	4,25
5	CH_3COONa CH_3COOH	$10^{-1}M$ M	3,8	3,65	4,35
6	CH_3COONa CH_3COOH	$10^{-1}M$ $10^{-1}M$	4,8	4,85	4,35
7	CH_3COONa CH_3COOH	$10^{-1}M$ $10^{-2}M$	5,8	5,75	6,45
8	HPO_4Na_2 $H_2PO_4Na^2$	$1/13 \ 10^{-1}M$ $1/1,3 \ 10^{-1}M$	6,2	5,90	6,73
9	HPO_4Na_2 $H_2PO_4Na^2$	$1/4 \ 10^{-1}M$ $1/4 \ 10^{-1}M$	7,2	6,95	7,75
10	HPO_4Na_2 $H_2PO_4Na^2$	$1/31 \ 10^{-1}M$ $1/310 \ 10^{-1}M$	8,2	8	8,90
11	NH_4Cl NH_4OH	$10^{-1}M$ M	10,2	10,45	10,70
12	NH_4Cl NH_4OH	$10^{-1}M$ $10^{-1}M$	9,2	9,45	9,65
13	NH_4Cl NH_4OH	$10^{-1}M$ $10^{-2}M$	8,2	8,40	8,55

- TABLEAU I -

b) Conditions opératoires générales.

Milieu eau-alcool à 30 % d'alcool en volume

Concentration en gélatine: 0,01 % en poids.

c) Etude de i_d et $E_{\frac{1}{2}}$ en fonction du pH

- hauteur de la colonne de mercure $h = 33,5$ cm

- concentration en chlorure organique: 10^{-3} M.

Nous avons obtenu une vague polarographique avec un palier suffisamment net à partir du pH N°6, c'est-à-dire pour $\text{pH} = 5,35$.

Pour les pH plus faibles, nous n'observons que la barrière de potentiel due à la réduction du proton H^+ .

Nous donnons deux exemples de vagues polarographiques, pour les pH n°9 et n°10 (fig.1).

Nous avons tracé la transformée logarithmique de chaque vague polarographique, c'est-à-dire que nous avons tracé la variation de $\log \frac{i}{i_d - i}$ en fonction du potentiel E . Nous avons chaque fois une

droite dont l'abscisse ($i = i_0$) donne la valeur du potentiel de demi-vague, et la pente α , exprimée en millivolts par unité de log, la rapidité de la réaction. Nous donnons un exemple, pour le pH N°9 (figure 2).

Nous avons donné les rapports i_d/c , en exprimant l'intensité i_d en microampères et la concentration c en millimoles/litre.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.

pH	i_d $10^{-9}A$	$E_{\frac{1}{2}}$ V	α mV/a.log	i_d/C
5,35	3380	- 1,09	158	3,38
6,45	3000	- 1,08	158	3,0
6,75	3090	- 1,085	154	3,09
7,75	3056	- 1,095	157	3,05
8,90	3056	- 1,10	152	3,05
10,70	3360	- 1,09	156	3,36
9,65	3130	- 1,10	164	3,13
8,55	3140	- 1,09	153	3,14

- TABLEAU II -

L'examen de ces résultats nous montre que le potentiel de demi-vague pour la réduction du chloro-1 phényl-4 butyne-2 est indépendant du pH. D'autre part α nous indique une réaction relativement lente.

d) Etude de la variation de i_d en fonction de $[RC1]$

Conditions opératoires: - concentration en gélatine: 0,01 %
 - hauteur de la colonne de mercure $h = 61,5cm$
 - pH N°9 = 7,75

Le graphique $i_d = f([RC1])$ est une droite (fig.3). Notre vague polarographique est donc bien une vague de diffusion.

Les vagues polarographiques obtenues pour chaque concentration sont données (fig.4).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.

$[RCl]$	i_d $10^{-9}A$	i_d/c
$0,2 \cdot 10^{-3}M$	848	4,24
$0,4 \cdot 10^{-3}M$	1576	3,94
$0,6 \cdot 10^{-3}M$	2330	3,88
$0,8 \cdot 10^{-3}M$	3030	3,79
$10^{-3}M$	3790	3,79

- TABLEAU III -

e) Etude de la variation de i_d en fonction de la hauteur de la colonne de mercure.

Conditions opératoires: - concentration du chlorure organique: $10^{-3}M$

- pH N°9 = 7,75

On se place à un potentiel tel que le palier de courbe intensité-potentiel soit bien défini.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.

h cm	21,4	26,4	31,4	36,4	41,4	46,4	51,4	56,4	61,4	66,4	71,4
i_d $10^{-9}A$	2580	2790	2970	3130	3280	3435	3565	3695	3825	3952	4080
i_d/c	2,58	2,79	2,97	3,13	3,28	3,43	3,58	3,69	3,82	3,95	4,08

- TABLEAU IV -

On porte sur un graphique la variation de $\log i_d$ (i_d exprimé en microampères) en fonction de $\log h$ (h exprimé en centimètres).

On obtient une droite (fig.5) de pente $\alpha = 0,38$.

La relation $i = A h^{1/2}$ est vérifiée, nous avons bien une vague polarographique de diffusion.

3°/ Résultats obtenus dans le milieu eau-méthanol 60 % - 40 % avec un électrolyte support du type R_4NClO_4 .

a) Conditions opératoires générales.

Milieu eau-méthanol à 40 % en volume de méthanol.

Concentration en gélatine: 0,01 % en poids.

Concentration de l'électrolyte support: $10^{-1}M$.

L'électrolyte support est le perchlorate de benzyl triméthylammonium.

b) Détermination de i_d et $E_{\frac{1}{2}}$.

Nous avons étudié dans ces conditions opératoires:

- le chloro-1 phényl-4 butyne-2
- le chloro-1 octyne-2
- le chloro-1 méthyl-5 hexyne-2
- le chloro-1 butyne-2 ol-4
- le dichloro-1,4 butyne-2

Les $E_{\frac{1}{2}}$ donnés ont été obtenus à partir des transformées logarithmiques des vagues polarographiques, lesquelles sont données figure 6.

Pour tous les composés nous n'avons pas opéré dans les mêmes conditions de concentration et avec une même hauteur de la colonne de mercure. Ces deux données sont précisées dans le Tableau V de nos résultats expérimentaux.

Le dichloro-1,4 butyne-2 donne 2 vagues polarographiques, comme nous le préciserons dans le paragraphe suivant. Nous n'avons étudié que la première vague, correspondant au chlore le plus facile à réduire.

chlorure organique	[RCl] mole/lit.	h cm	id $10^{-9}A$	id/c	$E_{\frac{1}{2}}$ V	α mV/Un.log
chloro-1 phényl-4 butyne-2	$0,8 \cdot 10^{-3}$	33,5	9198	11,5	- 1,17	271
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	10^{-3}	38,5	4690	4,68	- 1,35	85
chloro-1 octyne-2	10^{-3}	38,5	4700	4,7	- 1,34	68
chloro-1 butyne-2 ol-4	10^{-3}	33,5	10960	10,96	- 1,40	131
dichloro-1,4 butyne-2	10^{-3}	33,5	11470	11,47	- 1,20	224

- TABLEAU V -

L'examen de ces résultats nous montre, entre autre, que la réaction électrochimique est rapide pour le chloro-1 méthyl-5 hexyne-6 et le chloro-1 octyne-2, assez lente pour le chloro-1 butyne-2 ol-4 et très lente pour le chloro-1 phényl-4 butyne-2 et le dichloro-1,4 butyne-2.

c) Etude de la variation de id en fonction de $[RC1]$.

Nous avons étudié le chloro-1 phényl-4 butyne-2 et le dichloro-1,4 butyne-2 (1ère vague), en opérant avec une hauteur de la colonne de mercure $h = 33,5$ cm.

Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau VI.

chloro-1 phényl-4 butyne-2		dichloro-1,4 butyne-2	
$[RC1]$ mole/litre	id $10^{-9}A$	$[RC1]$ mole/litre	id $10^{-9}A$
$0,4 \cdot 10^{-3}$	5920	$0,4 \cdot 10^{-3}$	6110
$0,6 \cdot 10^{-3}$	7620	$0,6 \cdot 10^{-3}$	7590
$0,8 \cdot 10^{-3}$	9200	$0,8 \cdot 10^{-3}$	9100
10^{-3}	10995	10^{-3}	10520

- TABLEAU VI -

Les graphiques $id = f([RC1])$ sont des droites pour les deux composés, il s'agit bien de vagues polarographiques de diffusion.

d) Etude de la variation de id en fonction de la hauteur de la colonne de mercure.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau VII.

	h	cm	23,5	28,5	33,5	38,5	43,5	48,5	53,5	58,5	[RCl] Mole/lit.	α
chloro-1 phényl-4 butyne-2	id	10 ⁻⁹ A	7500	8380	9200	9985	10680	11340	12000	12790	0,810 ⁻³	0,55
	id/c	9,4	10,47	11,5	12,48	13,35	14,17	15	15,9			
	h	cm	23,5	28,5	33,5	38,5	43,5	48,5	53,5	58,5		
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	id	10 ⁻⁹ A	3550	3950	4340	4690	5050	5350	5650	5990	10 ⁻³	0,52
	id/c	3,55	3,95	4,34	4,7	5,05	5,35	5,65	6			
	h	cm	23,5	28,5	33,5	38,5	43,5	48,5	53,5	58,5		
chloro-1 octyne-2	id	10 ⁻⁹ A	3425	3810	4175	4490	4660	5040	5315		10 ⁻³	0,51
	id/c	3,4	3,8	4,17	4,5	4,76	5,05	5,3				
	h	cm	23,5	28,5	33,5	38,5	43,5	48,5	53,5			
chloro-1,4 butyne-2 (le vague)	id	10 ⁻⁹ A	9070	10050	10990	11810	12570	13390	14210		10 ⁻³	0,52
	id/c	9,07	10	11	11,8	12,57	13,4	14,2				
	h	cm	23,5	28,5	33,5	38,5	43,5	48,5	53,5			

- TABLEAU VII -

Pour chaque composé la variation de log id en fonction de log h (id et h étant respectivement exprimés en microampères et centimètres) est représentée par une droite dont la pente voisine de 0,5 prouve que le vague polycroïque est à 1/2.

Pour chaque composé la variation de $\log i_d$ en fonction de $\log h$ (i_d et h étant respectivement exprimés en microampères et centimètres) est représentée par une droite dont la pente voisine de 0,5 prouve que la vague polarographique est due au phénomène de diffusion.

4°/ Résultats obtenus dans le milieu eau-méthanol 60 % - 40 % avec un électrolyte support du type R_4NOH .

a) Conditions opératoires générales.

Milieu eau-méthanol à 40 % en volume de méthanol.

Concentration en gélatine: 0,01 %.

Concentration de l'électrolyte support: 10^{-1} mole/litre.

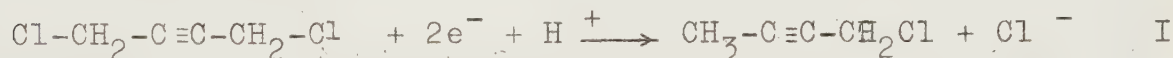
L'électrolyte support est l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium.

Dans un tel milieu nous avons constaté, l'électrolyse étant faite un certain temps après la préparation de la solution à électrolyser, d'une part l'apparition d'une seconde vague polarographique et d'autre part une diminution régulière du courant total de diffusion.

Ces phénomènes n'ont pas la même intensité pour tous les chlorures organiques. Pour le chloro-1 propyne-2, le dichloro-1,4 butyne-2 et le chloro-1 butyne-2 ol-4, ils sont très lents, ce qui nous a permis d'étudier normalement ces composés dans ce milieu.

On électrolyse la solution de chlorure peu de temps après sa préparation, de sorte que la concentration du composé acétylénique à réduire ne soit pas perturbée de façon sensible.

Le dichloro-1,4 butyne-2 donne normalement deux vagues polarographiques, l'une correspondant à la réaction (I), la seconde à la réaction (II).



Dans le paragraphe précédent, avec R_4NClO_4 utilisé comme électrolyte support, nous avons étudié la vague polarographique correspondant à la réaction (I).

Dans les conditions opératoires ci-dessus, nous avons choisi une sensibilité pour enregistrer i_d telle qu'elle nous permette d'observer et d'étudier les deux vagues polarographiques du dichloro-1,4 butyne-2.

b) Détermination de i_d et $E_{\frac{1}{2}}$.

Nous avons opéré avec une hauteur de la colonne de mercure $h = 33,5$ cm et une concentration en chlorure organique égale à 10^{-3} mole/litre.

Nous obtenons des vagues polarographiques bien définies (fig.7), sauf peut-être pour le chloro-1 propyne-2, pour lequel le palier de la courbe intensité-potentiel est rapidement perturbé par la barrière de potentiel.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau VIII.

	Nombre de vagues	i_d $10^{-9}A$	i_d/C	$E_{\frac{1}{2}}$ V	α mV/un. log
chloro-1 propyne-2	1	4190	4,19	- 1,55	258
chloro-1 butyne-2 ol-4	1	8960	8,96	- 1,43	277
dichloro-1,4butyne-2	1 ^{re} vague (I)	8350	8,35	- 1,16	174
	2 ^e vague (II)	8350	8,35	- 1,68	94

- TABLEAU VII -

L'examen des résultats obtenus pour le dichloro-1,4 butyne-2 montre d'une part que les 2 vagues polarographiques ont le même courant de diffusion limite, et d'autre part que la réaction (II) est beaucoup plus rapide que la réaction (I).

Pour ce composé, nous donnons les transformées logarithmiques des vagues de diffusion (fig.8).

c) Etude de la variation de i_d en fonction de $[RCl]$.

Cette étude a été faite uniquement pour le chloro- butyne-2 ol-4 avec une hauteur de la colonne de mercure $h = 33,5$ cm.

$[RCl]$ mole/litre	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
$i_d \cdot 10^{-9} A$	4160	5780	7360	8960

- TABLEAU IX -

Le courant de diffusion i_d varie bien linéairement en fonction de $[RCl]$.

d) Etude de la variation de i_d en fonction de la hauteur de la colonne de mercure.

Cette étude a été faite pour le chloro-1 butyne-2 ol-4 et le dichloro-1,4 butyne-2.

Nous avons utilisé une concentration en chlorure organique égale à 10^{-3} mole/litre.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau X.

		h cm	23,5	28,5	33,5	38,5	43,5	48,5	53,5		$\frac{[HCl]}{\text{mole/litre}}$	α
dichloro-1,4 butyne-2 réaction (I)	$id_{10^{-9}A}$		7320	8120	8360	9620	10240	11020	11760		10^{-3}	0,55
		id/C	7,32	8,18	8,36	9,62	10,24	11	11,76			
		h cm	23,5	28,5	33,5	38,5	43,5	48,5				
dichloro-1,4 butyne-2 réaction (II)	$id_{10^{-9}A}$		6680	7340	8000	8600	9070	9550			10^{-3}	0,48
		id/C	6,68	7,34	8	8,6	9,07	9,55				
		h cm	23,5	28,5	33,5	38,5	43,5	48,5				
dichloro-1,4 butyne-2 réaction (II)	$id_{10^{-9}A}$		6990	7650	8250	8750	9320	9910			10^{-3}	0,48
		id/C	7	7,65	8,25	8,75	9,3	9,9				
		h cm	23,5	28,5	33,5	38,5	43,5	48,5				

- TABLEAU X -

Pour chaque vague polarographique la variation de $\log id$ en fonction de $\log h$ est représentée par une droite dont la pente, voisine de 0,5, prouve que le courant enregistré est dû au seul phénomène de diffusion.

5°/ Etude en fonction du temps de la diminution du courant total de diffusion et de l'apparition d'une seconde vague polarographique le support électrolytique étant l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium.

a) Conditions opératoires générales.

Milieu eau-méthanol 60 % - 40 %.

Concentration en gélatine: 0,01 %.

Concentration de l'électrolyte support: 10^{-1} mole/litre.

Concentration du chlorure organique: 10^{-3} mole/litre.

Hauteur de la colonne de mercure $h = 33,5$ cm.

Si on électrolyse la solution de chlorure organique préparée depuis un certain temps, on constate l'apparition progressive d'une seconde vague polarographique.

Pour tous les composés étudiés cette seconde vague a un potentiel de demi-vague qui reste constant, et sa participation au courant de diffusion total augmente avec le temps.

Le courant de diffusion total diminue progressivement dans le temps.

Nous avons d'une part déterminé les $E_{\frac{1}{2}}$ des 2 vagues, et d'autre part étudié l'évolution du courant total de diffusion et celle des i_d des 2 vagues dans le temps, pour les chlorures présentant les deux phénomènes dans des proportions assez nettes: chloro-1 phényl-4 butyne-2, chloro-1 octyne-2, chloro-1 méthyl-5 hexyne-2.

Les phénomènes sont beaucoup plus lents pour le dichloro-1,4 butyne-2 et le chloro-1 butyne-2 ol-4.

Pour le chloro-1 propyne-2 on note uniquement une diminution du courant total de diffusion.

Nous donnons les vagues polarographiques obtenues pour le chloro-1 phényl-4 butyne-2 (fig.9).

b) Détermination des potentiels de demi-vague.

Quand les vagues polarographiques présentent une amorce de palier suffisamment nette, les $E_{\frac{1}{2}}$ sont connus à partir des transformées logarithmiques. Dans le cas contraire, on prend pour valeur de $E_{\frac{1}{2}}$ le potentiel du point de la vague pour lequel $i = \frac{i_d}{2}$.

1) Détermination graphique de $E_{\frac{1}{2}}$.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XI, où t est le temps au bout duquel a été tracée la vague polarographique.

		$E_{\frac{1}{2}}$ V	α mV/Un.log	t mn
chloro-1 phényl-4 butyne-2	1ère vague	- 1,10	287	60
	2ème vague	- 1,72	85	
chloro-1 octyne-2	1ère vague	- 1,20	207	105
	2ème vague	- 1,73	70	
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	1ère vague	- 1,25	2	1
	2ème vague	- 1,72	83	

- TABLEAU XI -

Nous donnons les transformées logarithmiques des vagues polarographiques dans le cas du chloro-1 phényl-4 butyne-2 (fig.10).

2) Détermination de $E_{\frac{1}{2}}$ directement à partir des vagues polarographiques.

Les valeurs de $E_{\frac{1}{2}}$ ainsi déterminées sont rassemblées dans le tableau XII.

	t mn	4	20	60	270	395
chloro-1 phényl-4 butyne-2	1ère vague	-1,09	-1,10	-1,10		
	2ème vague	-1,735	-1,735	-1,715	-1,725	-1,725
chloro-1 octyne-2	t mn	5	105	305	435	
	1ère vague	-1,185	-1,20			
	2ème vague	-1,74	-1,73	-1,735	-1,745	
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	t mn	21	90	285		
	1ère vague	-1,25	-1,25	-1,25		
	2ème vague	-1,715	-1,71	-1,725		

- TABLEAU XII -

c) Evolution des courants de diffusion au cours du temps.

Nous donnons pour chaque composé les valeurs du courant de diffusion pour chacune des deux vagues, celle du courant de diffusion total, et leur évolution quand on électrolyse la solution après des temps de plus en plus longs à partir de sa préparation.

	t	mn	4	20	60	270	395
chloro-1 phényl-4 butyne-2	id total-9A		7250	6620	6470	4910	3400
	id 1e vague 10-9A		6540	5690	5040	5120	2740
	id 2e vague 10-9A		710	930	1430	1790	1360
	% 1e vague		90,1	85,8	77,8	63,6	59,9
	% 2e vague		8,9	14,2	22,2	36,4	40,1
	t	mn	5	105	305		
chloro-1 octyne-2	id total-9A		2930	2560	1280		
	id 1e vague 10-9A		2350	1745	465		
	id 2e vague 10-9A		580	815	815		
	% 1e vague		80,3	68,1	36,2		
	% 2e vague		19,7	31,9	63,8		
	t	mn	21	90	285		
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	id total-9A		3920	2655	1810		
	id 1e vague 10-9A		2935	1100	355		
	id 2e vague 10-9A		985	1555	1455		
	% 1e vague		74,9	41,4	19,6		
	% 2e vague		25,1	58,6	80,4		
	t	mn					

d) Discussion des résultats.

Pour expliquer ces phénomènes nous proposons l'explication suivante.

Sous l'influence de la base forte, l'atome de chlore en position propargylique, très mobile, subit une hydrolyse alcaline qui se traduit par la substitution de Cl par OH pour donner un alcool non réductible.



Nous avons mis en évidence la présence des ions Cl^- dans le milieu par le nitrate d'argent en milieu acide, après extraction de la solution aqueuse à l'éther.

KIRRMANN et KLEINE-PETER (118) ont signalé, lors de l'étude de la réduction polarographique du bromo-1 propyne-2, une telle hydrolyse alcaline à partir de $\text{pH} = 10$. Ils n'ont pas étudié plus à fond ce problème.

Cette substitution diminue ainsi la concentration de chlorure organique susceptible d'être réduit polarographiquement. Cette substitution est fonction de la mobilité de l'atome de chlore, et elle est d'autant plus rapide que le chlorure est plus réactif.

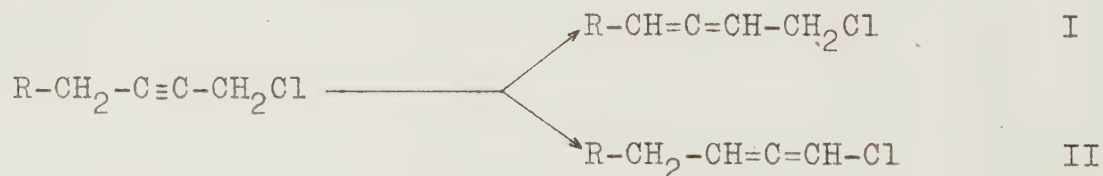
A la lumière des résultats de notre étude cinétique sur la réactivité de tels chlorures organiques, le chloro-1 phényl-4 butyne-2 devrait voir son courant de diffusion total diminuer plus rapidement que ceux du chloro-1 méthyl-5 hexyne-2 et du chloro-1 octyne-2.

Or nous constatons le phénomène inverse puisque nous avons pour le courant de diffusion total les diminutions suivantes:

- chloro-1 phényl-4 butyne-2: 32 % entre 4 minutes et 270 mn
- chloro-1 méthyl-5 hexyne-2: 54 % entre 21 minutes et 285 mn
- chloro-1 octyne-2 : 56 % entre 5 minutes et 305 mn

Il faut donc admettre que le chlore peut être caché à la réduction sous une autre forme que les ions Cl^- .

Sous l'influence de la base forte, il y a isomérisation de la structure acétylénique en structure allénique, qui peut se faire suivant deux schémas:



De nombreux auteurs ont signalé une telle isomérisation d'une structure acétylénique sous l'influence d'une base forte, notamment NORMANT et MANTIONE (126), CRESSON (127), SMADJA (128), JACOBS et ses collaborateurs (129) et ROMANET (130)(131).

Le schéma I conduit à un composé qui possède un atome de chlore en position allylique. Cet atome de chlore a la même mobilité pour tous les composés du même type car la structure allénique ne transmet pas l'effet inductif du groupement R.

Ce composé est responsable de la seconde vague polarographique observée, dont le potentiel de demi-vague reste constant quand R varie et voisin de $-1,72$ V, $-1,73$ V.

KLEINE-PETER (119) signale pour le chlorure d'allyle un potentiel de demi-vague de $-1,72$ V, en opérant dans des conditions semblables aux nôtres avec un sel d'ammonium quaternaire comme électrolyte support. Le fait d'utiliser un hydroxyde d'ammonium quaternaire comme électrolyte support ne modifie pas sensiblement le potentiel de demi-vague, à la lumière de nos résultats:

- chloro-1 butyne-2 ol-4 : $E_{1/2} = -1,43$ V avec R_4NOH
 $E_{1/2} = -1,40$ V avec R_4NClO_4
- dichloro-1,4 butyne-2
 (le vague) : $E_{1/2} = -1,20$ V avec R_4NOH
 $E_{1/2} = -1,16$ V avec R_4NClO_4

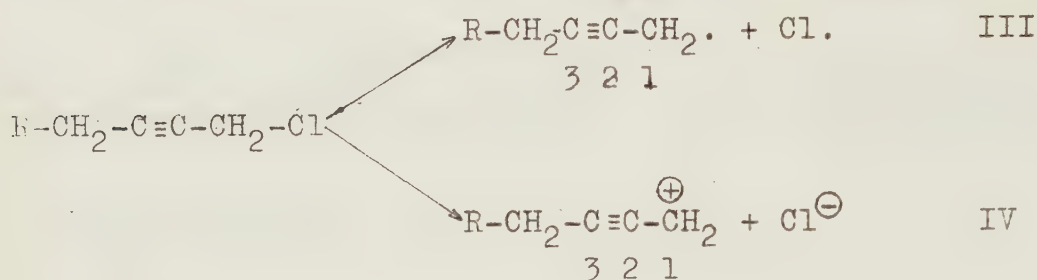
Le schéma II conduit à un composé qui possède un atome de chlore en position vinylique. Un tel chlorure ne peut être réduit polarographiquement au-dessous de -2 V.

On doit penser que l'isomérisation suivant II ajoute son effet à celui de la réaction de substitution, confirmant ainsi les diminutions anormales du courant de diffusion total que nous avons observées.

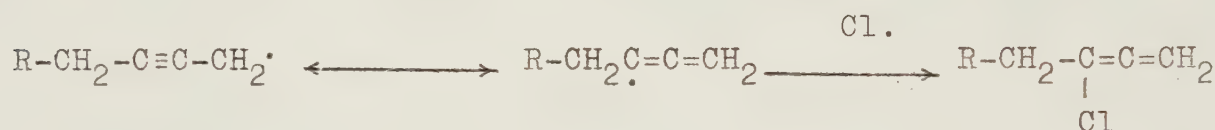
Cette isomérisation suivant le schéma II est favorisée dans le cas du chloro-1 octyne-2 et du chloro-1 méthyl-5 hexyne-2, pour lesquels le courant de diffusion total diminue plus rapidement.

Cette réaction d'isomérisation semble plus rapide que la réaction de substitution puisque, comme nous venons de le voir, le courant de diffusion total diminue plus rapidement dans le cas du chloro-1 octyne-2 et du chloro-1 méthyl-5 hexyne-2 que dans le cas du chloro-1 phényl-4 butyne-2 plus réactif.

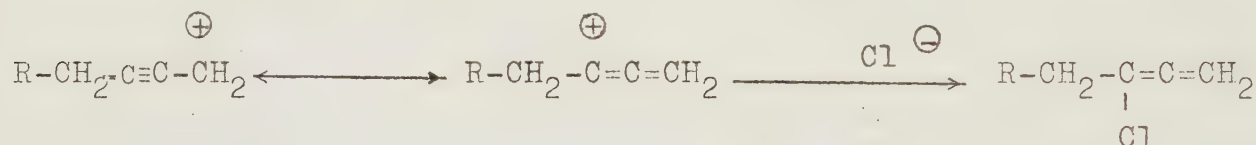
L'isomérisation du chlorure propargylique en chlorure type vinylique pourrait se faire également suivant un mécanisme différent. Supposons une coupure homolytique ou hétérolytique de la liaison C-Cl, conduisant à un radical mésomère ou un carbocation mésomère.



La mésomérie peut faire passer l'électron libre du carbone 1 sur le carbone 3, et conduire à un chlorure allénique possédant un atome de chlore en position vinylique.



De même pour le carbocation



Nous avons remarqué que le courant de diffusion total diminue très lentement dans le cas du chloro-1 butyne-2 et dans le cas du dichloro-1,4 butyne-2. Nos hypothèses concordent avec ces résultats puisque d'une part ces composés sont moins réactifs que les précédents, et d'autre part l'isomérisation est sans doute plus lente de par la symétrie de la molécule.

Pour le chloro-1 propyne-2 nous n'avons constaté que la seule diminution du courant de diffusion total, l'isomérisation ne pouvant se faire que suivant le schéma II.

Les mécanismes proposés, permettant d'expliquer les anomalies constatées au cours de notre étude, n'ont pas donné lieu de notre part à des investigations plus approfondies qui auraient pu permettre de préciser la structure des composés susceptibles de se former, car le but essentiel de notre travail a été de connaître l'influence du radical R sur la facilité de réduction des chlorures correspondants.

6°/ Réduction coulométrique.

La réduction polarographique d'un chlorure organique met en jeu la réaction suivante :



Cette réaction consomme 2 électrons par molécule de chlorure réduit. Nous avons réalisé la réduction coulométrique du chloro-1 phényl-4 butyne-2, dans le milieu eau-alcool 70 % - 30 % à pH = 7,75. Nous avons opéré à potentiel contrôlé (correspondant au palier de diffusion) et enregistré la variation du courant en fonction du temps. Le montage utilisé pour cette opération est donné figure 11.

A l'intérieur du tube poreux on place la solution de l'électrolyte support dans les conditions de concentration utilisées pour l'étude polarographique. La solution du chlorure organique est placée à l'extérieur du tube poreux.

Dans un premier temps on enregistre la courbe $i = f(t)$ relative à l'électrolyte support seul en solution.

Dans un second temps on enregistre la courbe $i = f(t)$ relative au chlorure organique.

La quantité d'électricité consommée pour réduire totalement le chlorure organique est donnée par l'aire de la surface comprise entre les deux courbes (fig.12).

En pratique nous avons tracé la courbe $\log i = f(t)$ (figure 13). Cette courbe est une droite dont l'équation est $i = i_0 \cdot 10^{-\frac{t}{A}}$. Connaissant ainsi i_0 et A, on calcule la quantité d'électricité consommée pour la réduction d'une quantité m de chlorure organique

$$Q = \frac{i_0}{2,3} A$$

La quantité de substance m, exprimée en molécules-grammes est égale à $\frac{Q}{nF}$ avec $F = 96500$ coulombs.

Connaissant m et Q, on a immédiatement n, nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique par molécule de chlorure. Nous avons trouvé $n = 1,98$.

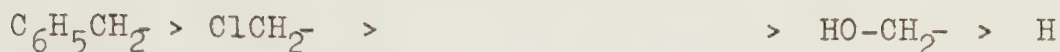
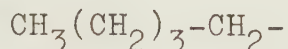
7°/ Examen d'ensemble de nos résultats.

Les résultats principaux sont rassemblés dans le Tableau XIV.

	Eau-méthanol 60 %-40%			Eau-méthanol 60%-40%		
	$E_{\frac{1}{2}}$ V	id/C	α mV/Un. log	$E_{\frac{1}{2}}$ V	id/C	α mV/U.log
chloro-1 propyne-2				-1,55	4,2	258
chloro-1 butyne-2 ol-4	-1,40	10,9	131	-1,43	8,9	277
chloro-1 méthyl-5 hexyne-2	-1,35	4,3	85	-1,25		244
chloro-1 octyne-2	-1,34	4,2	68	-1,20		207
dichloro-1,4 butyne-2 (1°vague)	-1,20	11	224	-1,16	8,3	174
dichloro-1,4 butyne-2 (2°vague)				-1,68	8,3	94
chloro-1 phényl-4 butyne-2	-1,17	11,5	271	-1,10		287

- TABLEAU XIV -

Si on désigne nos composés par la formule générale $RC\equiv C-CH_2Cl$, on peut classer les radicaux R par ordre décroissant de la facilité de réduction.

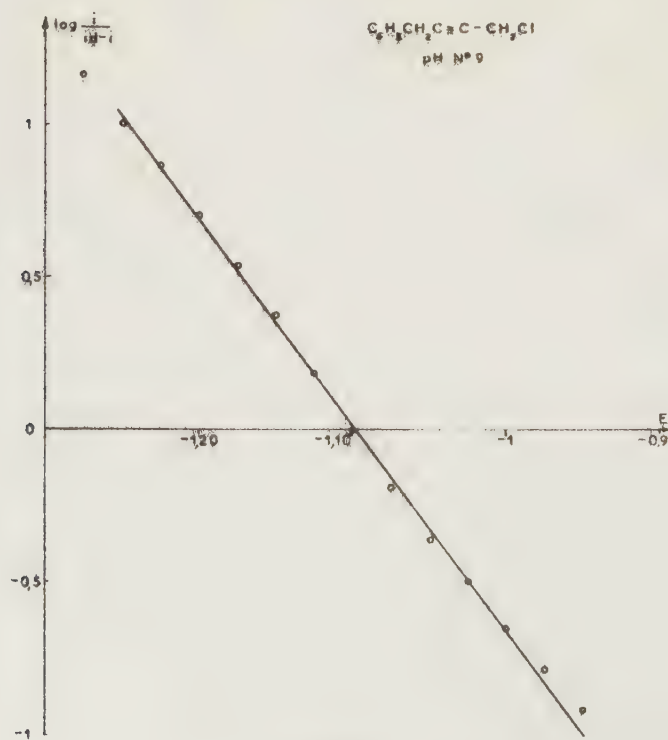
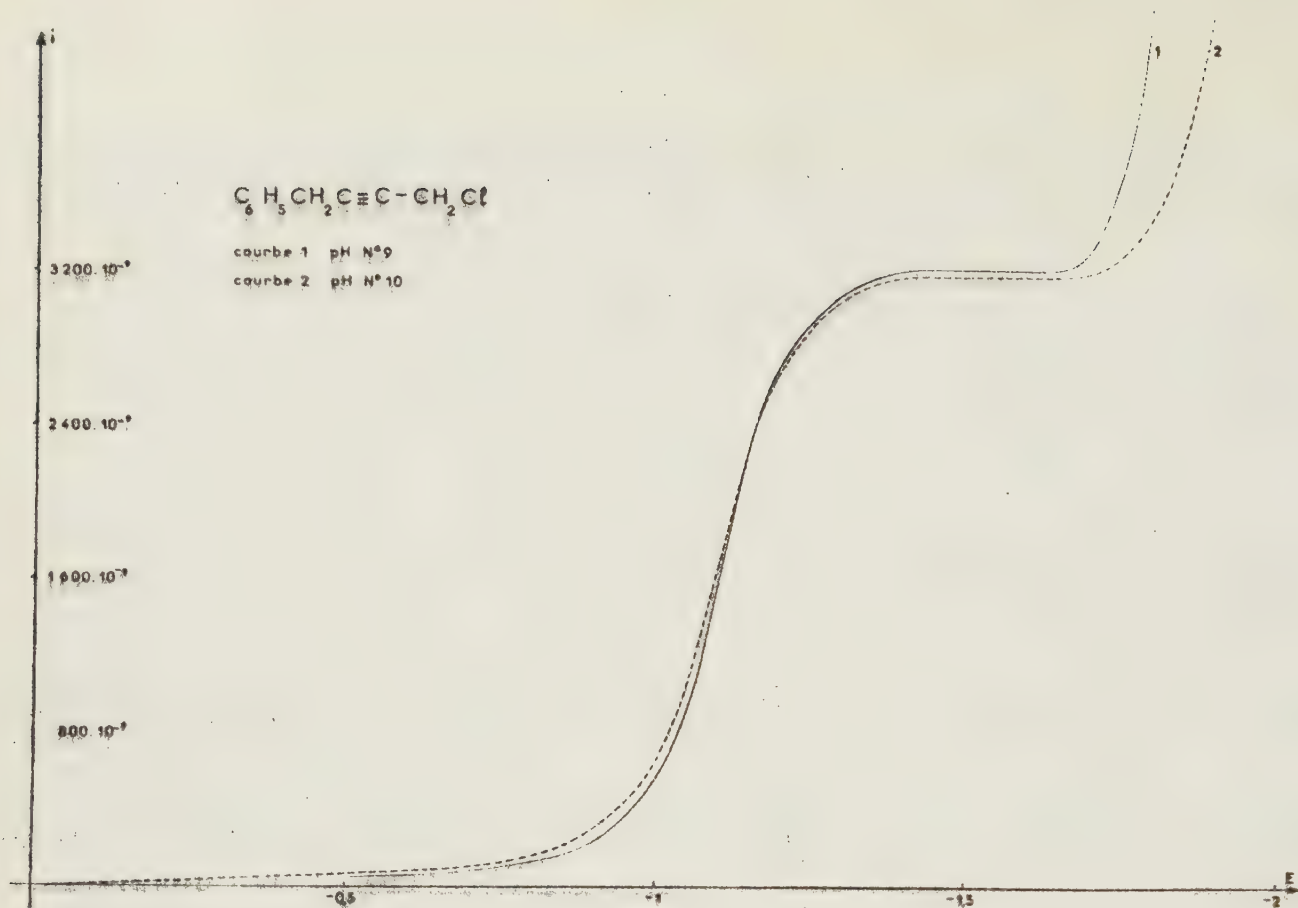


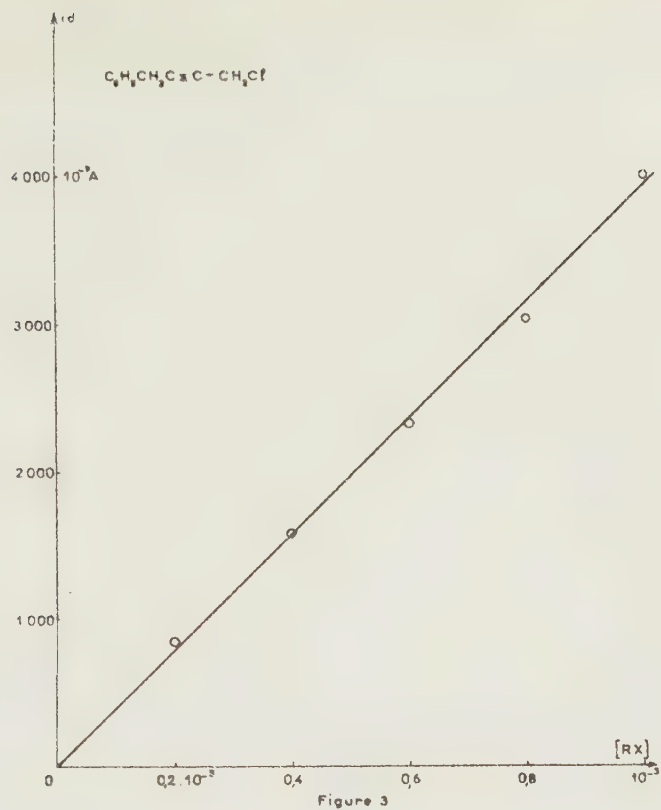
Ces résultats concordent dans l'ensemble avec ceux obtenus lors de notre étude cinétique de la substitution de l'atome de chlore par un atome d'iode.

On peut toutefois remarquer que par la réduction polarographique il ne nous est pas possible de différencier l'influence du radical $R = (CH_3)_2CH-CH_2-$ de celle du radical $R = CH_3(CH_2)_3CH_2-$, alors

que ces radicaux sont responsables d'une réactivité différente des chlorures correspondants dans la réaction de substitution de l'atome de chlore par un atome d'iode.

Ceci en incombe sans doute à la méthode polarographique, qui permet une précision moindre des mesures que la méthode cinétique classique. Par contre, elle est une méthode d'investigation plus rapide quant à sa mise en oeuvre.





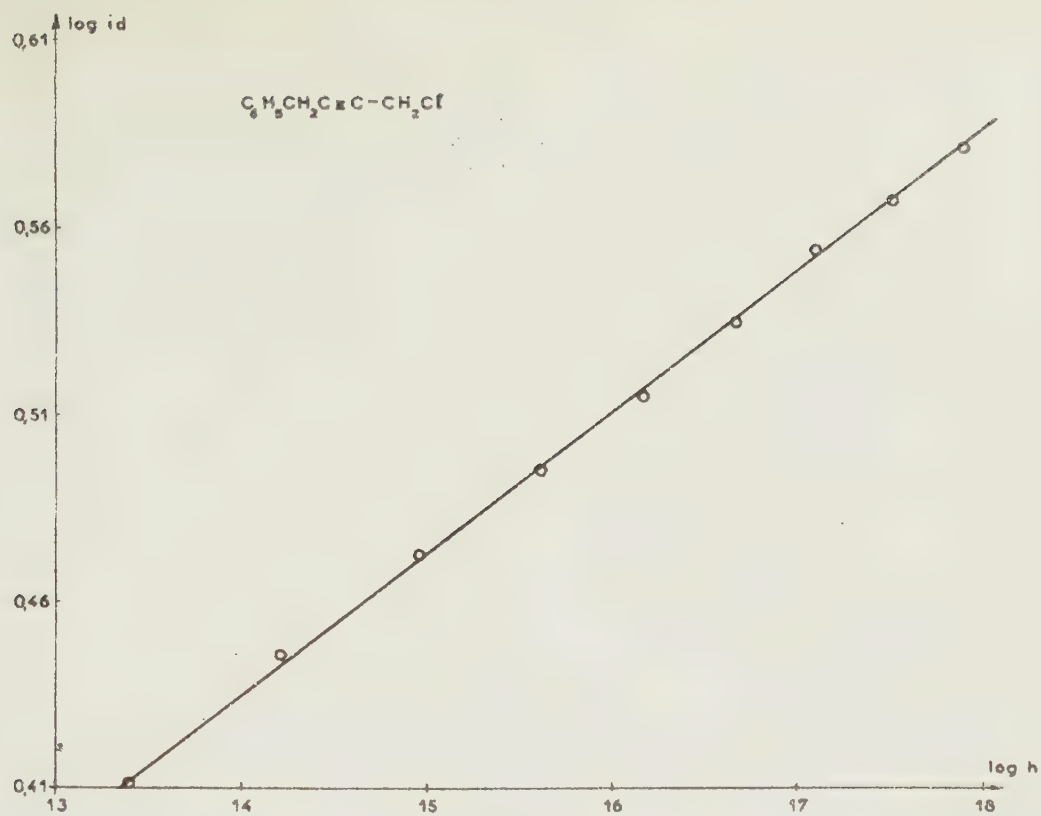


Figure 5

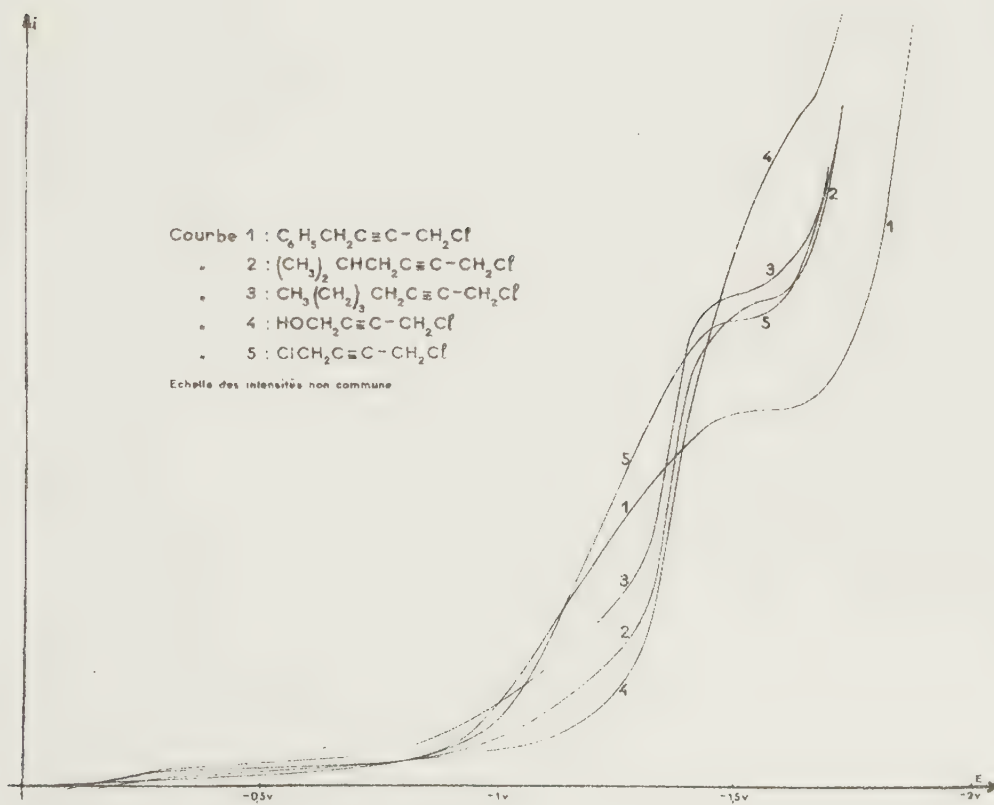


Figure 6

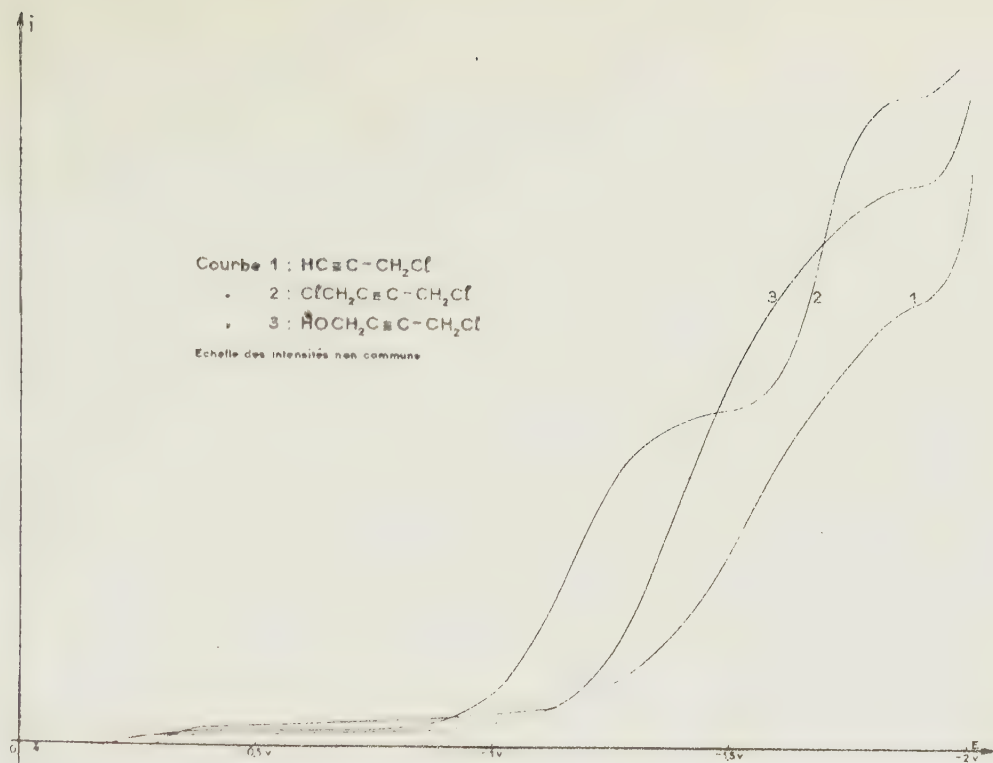


Figure 7

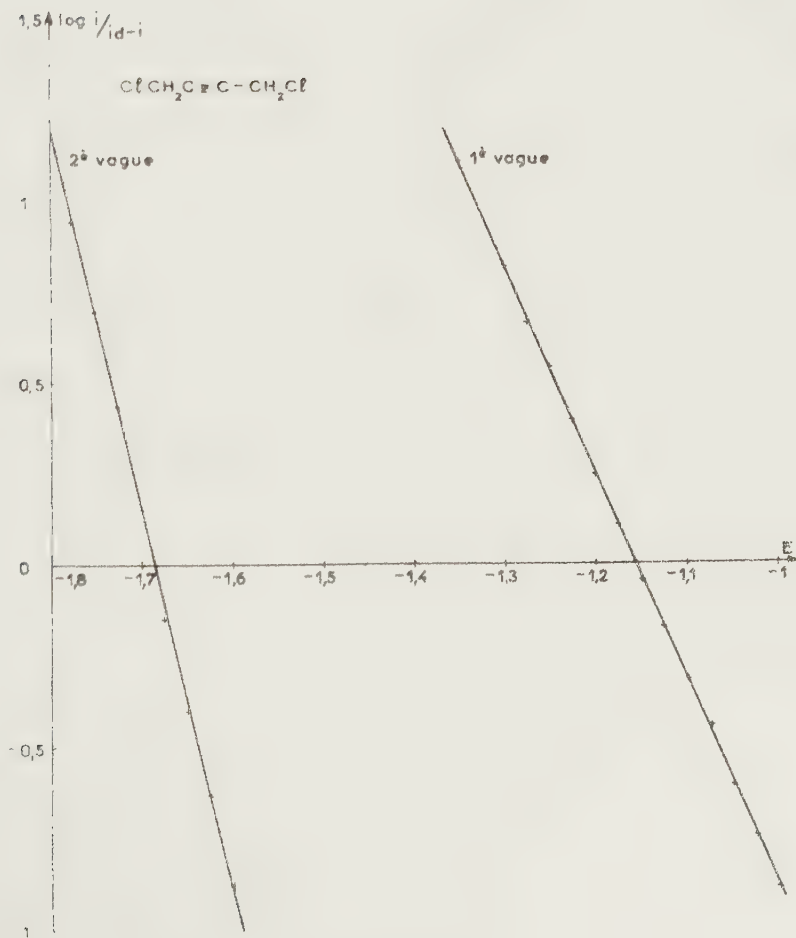


Figure 8

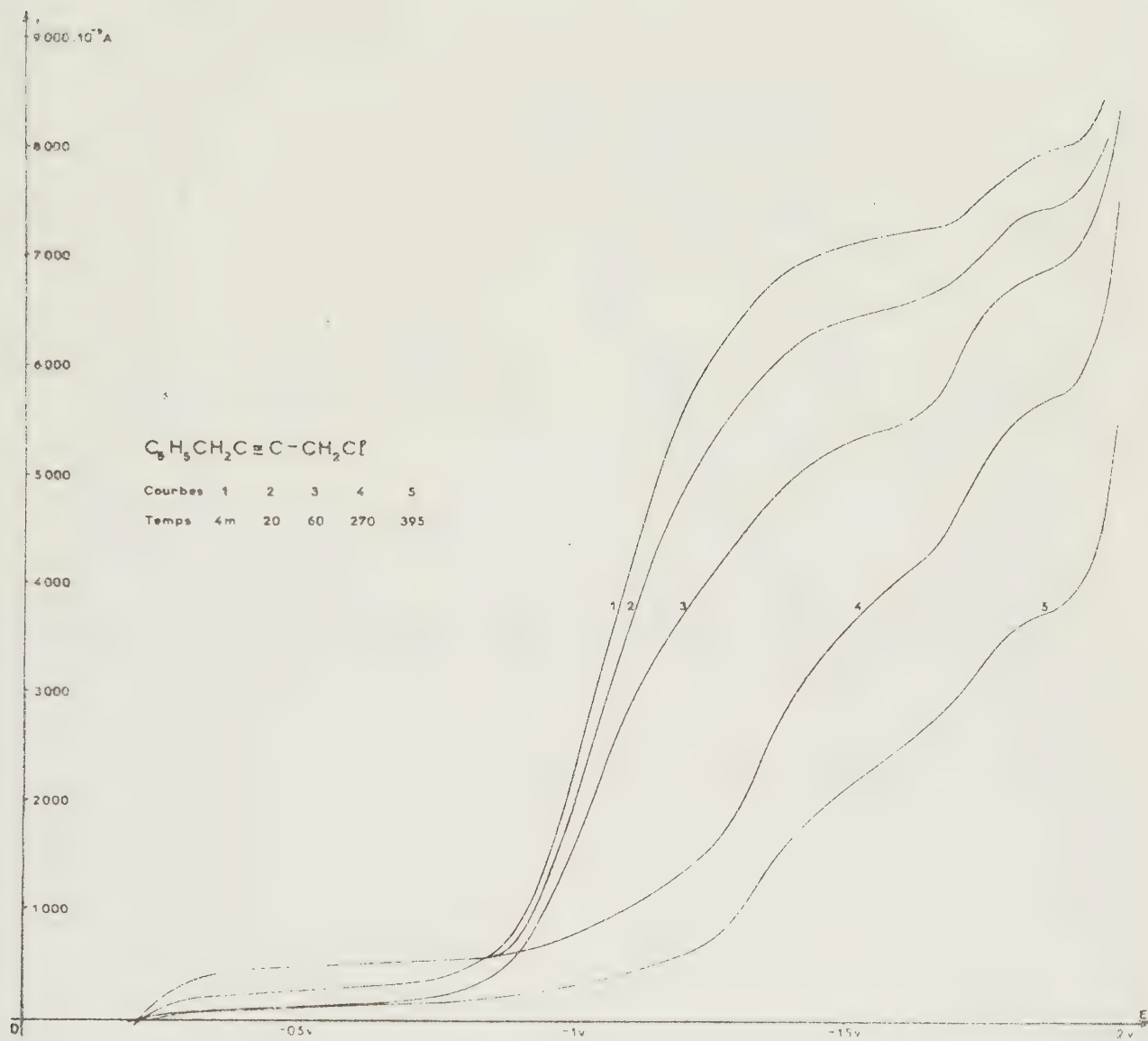


Figure 9

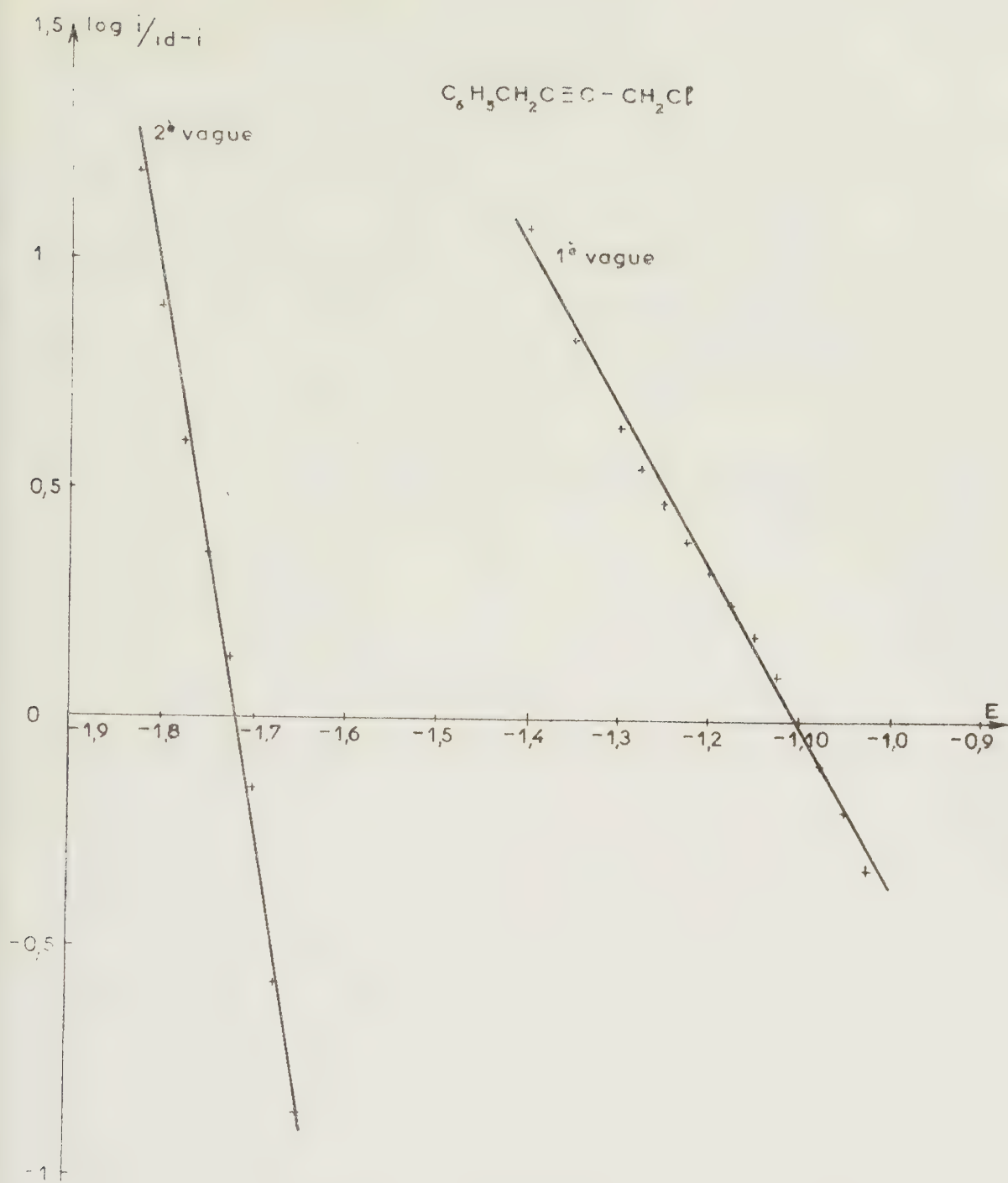


Figure 10

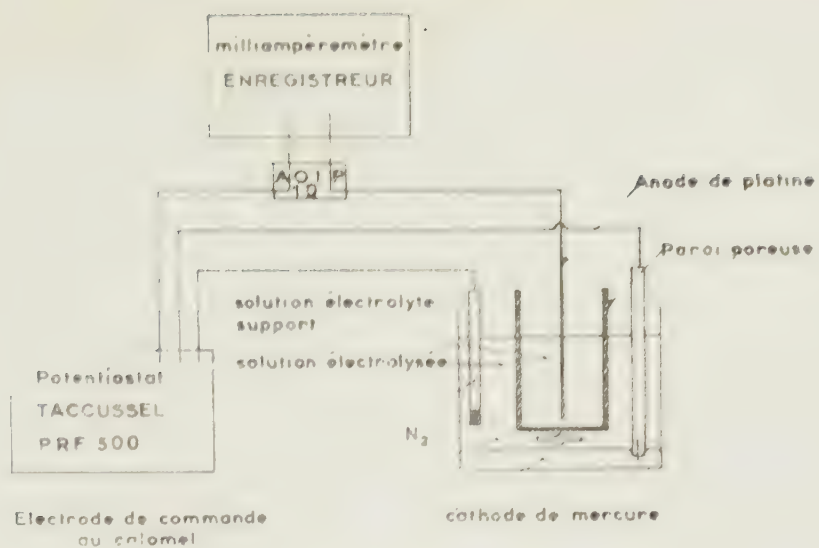
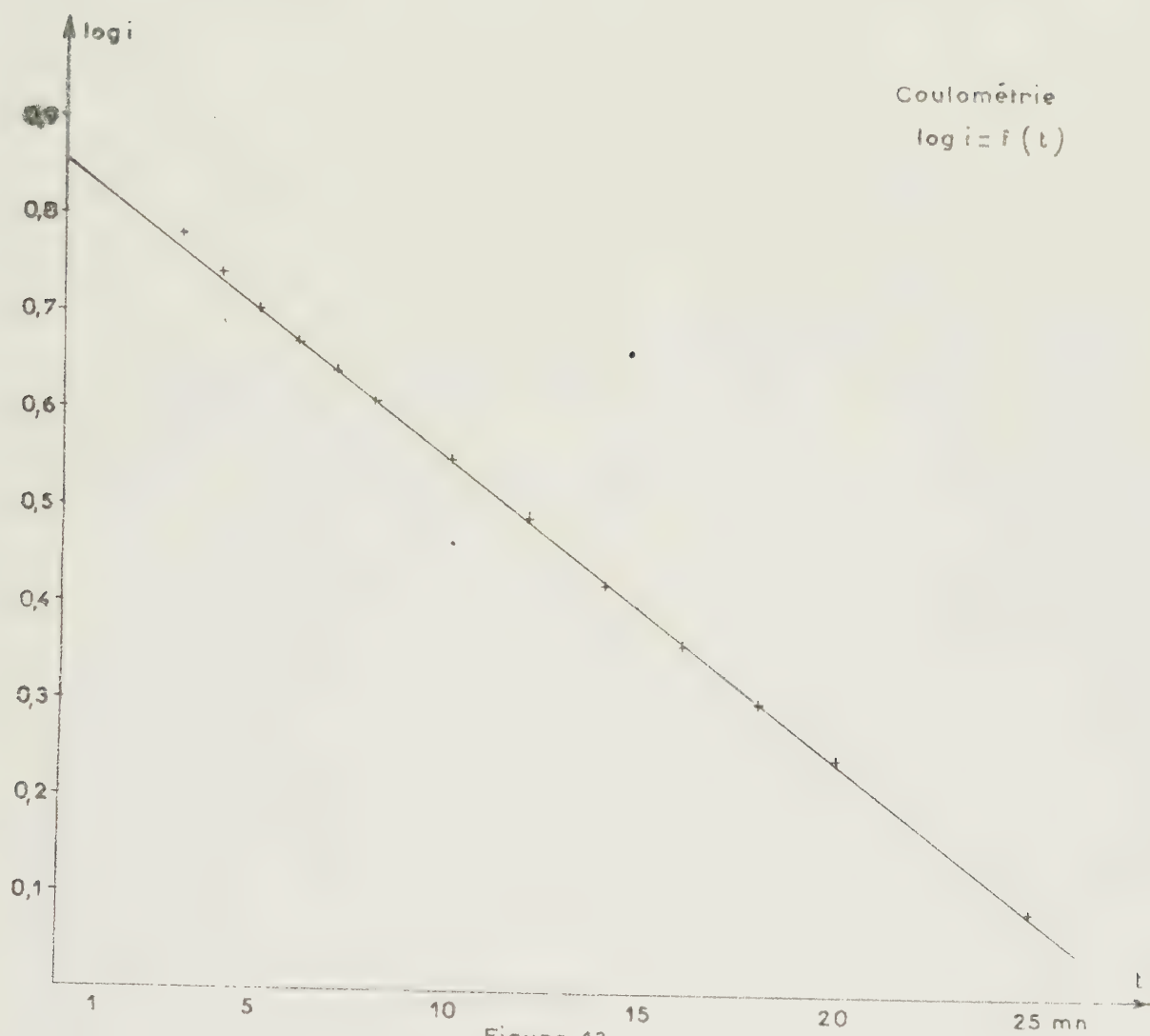


Figure 11 Montage utilisé pour la réduction potanographique



Figure 12



- QUATRIEME PARTIE -

- Préparation d'amines secondaires et tertiaires α -acétyléniques.
- Hydrogénation catalytique partielle et totale.
- Mesure du pK_H des amines acétyléniques, cis éthyléniques et saturées.

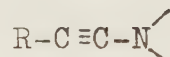
- PREPARATION D'AMINES SECONDAIRES ET TERTIAIRES α -ACÉTYLÉNIQUES

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude des amines acétyléniques a pris une grande extension au cours de ces vingt dernières années, les travaux antérieurs à cette période étant assez limités.

Il nous a paru intéressant de faire un rappel historique des modes de synthèse mis au point à ce jour, en examinant plusieurs types d'amines, différenciés par la position du groupement aminé par rapport à la triple liaison carbone-carbone d'une part, et d'autre part en distinguant les amines acétyléniques vraies et les amines acétyléniques disubstituées.

1°/ Amino-1 acétylènes :



En marge d'un important travail sur les dérivés de la neurine de la chlorure BODE (132) en 1892 réussit à préparer une base quaternaire portant un groupement acétylénique, à partir du bromure de monobromovinyltriméthylammonium.

En 1900 KRAFFT et HEIZMANN (133) isolent et distillent l'aminohexadécyne-1 obtenu par réduction du dérivé nitré correspondant.

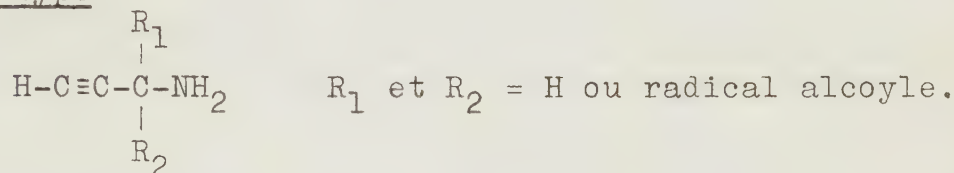
Plus tard RINKES (134) a essayé la dégradation d'Hofmann d'amides acétyléniques, mais il a obtenu uniquement le nitrile saturé

Récemment VIEHE et REINSTEIN (135), par action de Li N(Me)_2 sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C-Cl}$ et $\text{ter-BuC}\equiv\text{C-Cl}$, et FICINI et BARBARA (136) par action du butyllithium sur le diéthylamino-1 phényl-2 dichloro-1,2 éthylène, obtiennent les ynamines correspondantes avec d'excellents rendements.

2°- α - aminoacétylènes.

Ces amines, du type propargylique, ont été très étudiées.

a) Composés du type



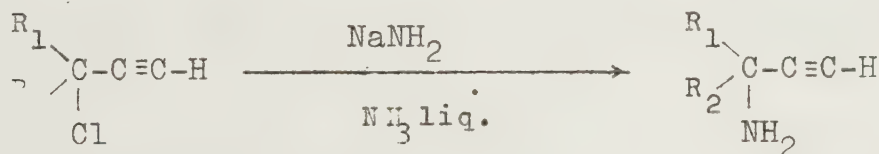
Le premier terme de la série a été obtenu par des hydrobromination de l'amino-1 dibromopropane-2,3, et par action de NH_3 sur le bromure de propargyle, ce dernier procédé donnant le mélange usuel d'amines primaire, secondaire et tertiaire, et le sel d'ammonium quaternaire (137,).

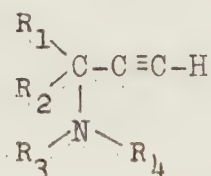
En 1886 WOHL (138) avait signalé l'aptitude de l'hexaméthylène-tétramine à se combiner avec les halogénures d'alcoyles en formant des dérivés cristallisés analogues aux sels d'ammonium quaternaires. Dès 1895 DELEPINE (139)(140) fait l'étude systématique de la décomposition de ces composés et met au point un procédé de préparation commode des amines primaires, développé plus largement en collaboration avec JAFFEUX en 1921 (141)(142).

En 1921 HAHN et WALTER (143) étendent la réaction à partir des esters arylsulfoniques.

En 1958 A.MARSZAK-FLEURY (144) applique la méthode proposée par Delépine en condensant le benzène sulfonate de l'alcool propargylique et le paratoluène sulfonate préparés selon SCHLICHTING (145) sur l'hexaméthylène tétramine, pour obtenir l'amino-1 propyne-2.

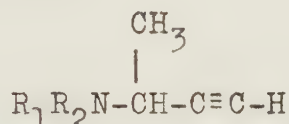
Les amines primaires homologues, où R_1 et R_2 sont des groupements alcoyles, sont produites par action de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide (146) ou de l'ammoniac (147)(148) sur les halogénures acétyléniques tertiaires correspondants.



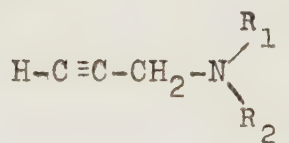
b) Composés du type
 $R_1, R_2, R_3 = \text{alcoyles}$
 $R_4 = H \text{ ou alcoyle}$

De tels composés sont tous préparés par action, sur l'halogénure acétylénique tertiaire, de l'amine primaire ou secondaire, généralement en milieu aqueux et à température ordinaire (149) à (153).

Des amines du type



ont été préparées par action de l'acétylène sur l'amine primaire ou secondaire correspondante en présence d'acétylure de cuivre (154) à (159) (300).

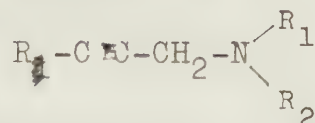
c) Composés du type
 $R_1, R_2 = \text{groupements alcoyles.}$

Les propargylamines secondaires et tertiaires sont préparées par deux méthodes principales:

- deshydrobromination des bromoallylamines correspondantes (160).

- action du bromure de propargyle sur une amine primaire ou secondaire, ce dernier procédé présentant plusieurs variantes: dans l'éthanol absolu en présence de carbonate de sodium (161), dans l'éthanol absolu seul (162)(163), dans l'éther anhydre (164)(165).

Une dernière technique (154)(166) consiste à traiter en phase liquide et sous pression une amine par l'acétylène en présence de formol et d'un métal lourd des 1^{er} et 2^e groupes du système périodique.

3°- Propargylamines disubstituées

Les premiers composés de cette série ont été préparés en 1925 et en 1927 par VON BRAUN et ses collaborateurs (167), puis par VON BRAUN et TAUBER (168). Ces auteurs préparent la propargylaniline et plusieurs composés apparentés, soit en créant la triple liaison à partir des dérivés éthyléniques bromés correspondants, soit en introduisant un radical acétylénique à l'aide du bromure d'amylpropargyle ou de phényl propargyle.

Par la suite ces composés ont été relativement bien étudiés, et leur préparation a été faite à partir de trois catégories de composés:

a) A partir d'un hydrocarbure acétylénique vrai.

α) C'est à MANNICH et CHANG (301) que l'on doit cette méthode qui devrait donner une nouvelle orientation à la préparation des amines α-acétyléniques.

Ces chercheurs réussirent, en faisant agir sur le phényl acétylène conjointement le formaldéhyde et les amines secondaires, à obtenir les amines tertiaires acétyléniques correspondantes.

Cette méthode fut appliquée par COFFMANN (302) puis CAROTHERS (166) au cas du vinylacétylène.

Enfin JONES, MARSZACK et BADER (170), puis MARSZAK et ses collaborateurs (171) à (178) généralisèrent cette réaction et montrèrent qu'elle est réalisable dans des conditions modérées avec des composés où la triple liaison n'est pas conjuguée avec une double liaison éthylénique ou un noyau benzénique, conjugaison qui active l'atome d'hydrogène de la fonction acétylénique vrai.

Cette réaction donne de bons résultats à partir des hydroxyacétylènes (170), si le groupement hydroxyle n'est pas propargylique. Cette limitation peut être éliminée en estérifiant (170) (172)(175)(176)(179) ou en étherifiant (170) la fonction alcool.

β) IWAI et YURA (180), en traitant l'organomagnésien du phényl acétylène par le pipéridinométhyl butyléther obtiennent le phényl-1 pipéridino-3 propyne-1.

γ) Enfin un brevet allemand (181) donne la préparation de tels composés par action d'hydrocarbures acétyléniques vrais sur le N,N dialcoyle formamide acétal.

b) A partir d'un halogénure propargylique primaire.

COLONGE et POILANE (182) condensent le chloro-4 butyne-2 ol- sur la diéthylamine et la N-méthylaniline pour obtenir les amines acétyléniques correspondantes,

MARSZAK et KOULKES (183), appliquant la méthode de Delépine au bromo-1 heptyne-2 préparent l'amine primaire correspondante.

A. MARSZAK-FLEURY (184) utilise cette même réaction de Delépine à partir du para-toluène sulfonate du butyne-2 ol-1.

Enfin on peut citer VARTANYAN et ses collaborateurs (185) qui, traitant le méthyl-5 chloro-5 ène-1 hexyne-3 par une amine secondaire, obtiennent l'amine acétylénique correspondante.

c) A partir d'un amino-1 propyne-2, par allongement de chaîne.

En 1950, PARCELL et POLLARD (160), utilisant une technique inspirée par les travaux de LEBEAU (188), traitent l'acétylure de sodium de plusieurs dialcoylamino-3 propynes-2 par un halogénure d'alcoyle dans l'ammoniac liquide et obtiennent les amines acétyléniques disubstituées correspondantes.

Plus tard GUERMONT (162), A. MARSZAK-FLEURY (184) et MARSZAK (187) réalisent la même réaction à partir du diméthylamino-3 propyne-1.

Enfin en 1961, HENNION et PERRINO (150), à partir du magnésien du méthyl-3 pyrrolidino-3 butyne-1 traité par la benzophénone obtiennent le diphényl-1,1 pyrrolidino-4 méthyl-4 pentyne-2 ol-1.

4°/- Amines β , γ , δ ou ω acétyléniques:

En 1951, MARSZAK et EPSZTEIN (189) obtiennent, par action de la diméthylamine sur le benzène sulfonate du butyne-1 ol-4 le diméthylamino-1 butyne-3, à partir duquel ils préparent d'autres amines α -acétyléniques par la méthode d'allongement de chaîne.

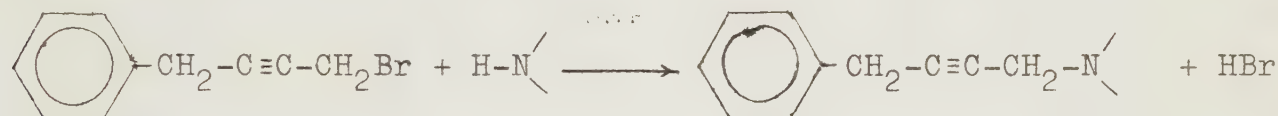
Puis MARSZAK et ses collaborateurs en France (190)(191)(192) ainsi que CAMPBELL aux Etats-Unis (193) préparèrent des séries d'amines β , γ , δ acétyléniques par des méthodes variées.

Signalons aussi, dans cette classe de composés, ceux obtenus par DUFRAISSE et ses collaborateurs (194)(195) dans lesquels la fonction amine est séparée de la triple liaison par un noyau benzénique.

Enfin très récemment HABLLOT (199), utilisant la technique FRIEDMAN (196), réduit par l'hydrure double de lithium et d'aluminium les amides du type $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}$ en amines acétyléniques correspondantes.

B. PARTIE THEORIQUE

Nous avons préparé plusieurs amines secondaires et tertiaires acétyléniques en condensant le phényl-4 bromo-1 butyne-2 successivement sur la n butylamine, l'aniline, la morpholine, la pipéridine et la pyrrolidine.



La condensation sur la n butylamine a été faite dans l'éthanol absolu, en l'absence de carbonate de sodium, selon la technique proposée par GUERMONT (162), NEUMEYER et CANNON (163) et VON BRAUN (168).

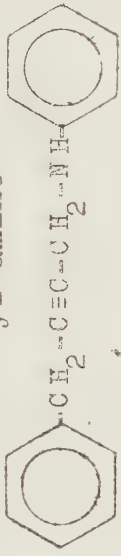
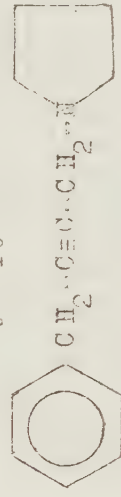
La condensation sur les autres amines a été faite dans l'éthanol absolu en présence de carbonate de sodium, selon la technique proposée par WOLF (161).

L'addition du bromure à la solution alcoolique de l'amine provoque un échauffement souvent important de la solution, témoignage d'une réaction aisée et spontanée.

Les excellents rendements obtenus (43 à 75 %) en sont une confirmation.

Nous avons constaté qu'à partir de la nbutylamine et de l'aniline les rendements obtenus sont un peu moins bons. La présence de résidus relativement importants, après distillation des dérivés monoalcoylés de ces deux amines, sont très certainement dûs à la formation des dérivés dialcoylés.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Bromure acétylénique	Amine	Amine acétylénique	Formule brute	Rendement
phényl-4 bromo-1 butyne-2	n butylamine	N-n butyl N-(phényl-4 butyne-2) -yl amine 	$C_{14}H_{19}N$	45,8 %
phényl-4 bromo-1 butyne-2	aniline	N-phényl N-(phényl-4 butyne-2) -yl amine 	$C_{16}H_{15}N$	59,3 %
phényl-4 bromo-1 butyne-2	morpholine	N-(phényl-4 butyne-2)-yl mor- pholine 	$C_{14}H_{17}ON$	73 %
phényl-4 bromo-1 butyne-2	pipéridine	N-(phényl-4 butyne-2)-yl pi- péridine 	$C_{15}H_{19}N$	75,1 %
phényl-4 bromo-1 butyne-2	pyrrolidine	N-(phényl-4 butyne-2) -yl pyrrolidine 	$C_{14}H_{17}N$	65,3 %

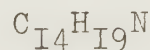
C. PARTIE EXPERIMENTALE

1°- MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant ascendant, on place 0,3 mole d'amine et 200 ml d'éthanol absolu. On ajoute alors 0,15 mole du bromure acétylénique, puis 0,15 mole de carbonate de sodium anhydre. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant quelques heures. On chasse ensuite l'amine de départ en excès et l'alcool. Le résidu organique est dissous dans 300 ml d'acide chlorhydrique 2 à 3 N. Cette solution aqueuse est extraite une fois avec 50 ml d'éther, puis amenée à pH 10 par addition d'une solution de soude environ 5 N. On extrait 3 fois avec 100 ml d'éther cette solution alcaline. Les couches étherées réunies sont lavées 2 fois avec 100 ml d'eau, puis séchées sur carbonate de potassium anhydre. Après distillation de l'éther à pression ordinaire, on recueille sous pression réduite l'amine acétylénique.

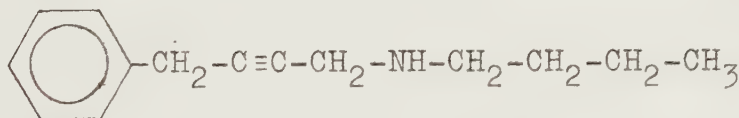
2°- RESULTATS.

N-n butyl-N- (phényl-4 butyne-2)-yl amine



ou

n butylamino-1 phényl-4 butyne-2



A partir de 52 g (0,25 mole) de bromure et de 55 g (0,75 mole) de n butylamine on recueille 22 g de N-n butyl N-(phényl-4 butyne-2) -yl amine.

Rendement: 43,8 %.

Liquide jaune pâle qui s'altère rapidement à l'air.

$Eb_{0,1} = 111-112^{\circ}$

$Eb_1 = 127-131^{\circ}$

$Eb_{2,5} = 147-148^{\circ}$

$$n_D^{25} = 1,5208 \quad d_{25}^{25} = 0,949 \quad d_4^{25} = 0,946$$

Analyse: $C_{14}H_{19}N$; Calc. % : C 83,53 H 9,51 N 6,96
Tr : 83,56 9,38 7,08

Oxalate

Cristaux blancs: $F = 175^\circ$ (acétone-alcool)

Analyse: $C_{16}H_{21}O_4N$; Calc. % : N 4,81
Tr : 4,74

Préparation des oxalates des différentes amines: à une solution de 1 g. d'amine dans 1 à 2 ml d'acétone anhydre on ajoute une solution de 1 g. d'acide oxalique dans 5 ml d'acétone anhydre. L'oxalate qui se forme généralement très vite, est recristallisé dans un mélange acétone-alcool ou dans l'alcool absolu.

Picrate:

Cristaux blancs: $F = 135-136^{\circ}$ (alcool).

Analyse: $C_{20}H_{22}O_7N_4$	Calc. % :	C	55,81	H	5,15	N	13,02
	Tr :		56,11		5,24		13,25

Spectre IR = - 3250-3350 cm^{-1} : bande large mais très faible caractéristique du groupement aminé
(N°4)
- 1940 cm^{-1} : faible bande due à la présence de traces de l'isomère allénique.

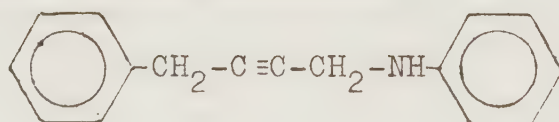
La bande caractéristique d'une triple liaison disubstituée, dans la région 2150-2300 cm^{-1} , n'est pas visible.

N-phényl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine

$$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$$

ου

phénylamino-1 phényl-4 butyne-2



A partir de 28 g (0,13 mole) de bromure et de 27 g (0,3 mole) d'aniline, on recueille 17 g de N-phényl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine.

Rendement: 59,3 %.

Liquide jaune pâle $Eb_{0,3-0,5} = 172-174^{\circ}$ $Eb_{0,06-0,07} = 162-165^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,6040$ $d_{25}^{25} = 1,070$ $d_4^{25} = 1,066$

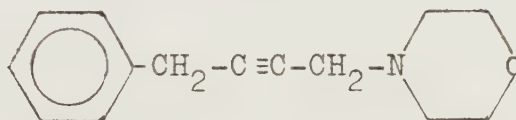
Analyse: $C_{16}H_{15}N$; Calc. % : C 86,84 H 6,83 N 6,33
Tr : 86,19 6,85 6,36

Spectre IR N°5 : 3380-4000 cm^{-1} forte bande du groupement aminé
1910-1940 cm^{-1} très faible bande due à la présence de traces de l'isomère allénique

N-(phényl-4 butyne-2)-yl morpholine $C_{14}H_{17}O N$

ou

morpholino-1 phényl-4 butyne-2



A partir de 31,5 g (0,15 mole) de bromure et de 27 g (0,3 mole) de morpholine, on recueille 24 g de N-(phényl-4 butyne-2)-yl morpholine.

Rendement: 73 %.

Liquide incolore. $Eb_{0,1-0,2} = 129-130^{\circ}$ $Eb_{0,8} = 146-148^{\circ}$

$n_D^{27} = 1,5423$ $d_{25}^{25} = 1,055$ $d_4^{25} = 1,052$

Analyse: $C_{14}H_{17}ON$; Calc. % : C 78,10 H 7,96 N 6,51
Tr : 77,95 7,83 6,62

Oxalate: Cristaux blancs F = 140° (acétone-alcool)

Analyse: $C_{16}H_{19}O_5N$; Calc. % : C 62,94 H 6,27 N 4,59
Tr : 62,98 6,13 4,69

Picrate: cristaux jaunes F = 134° (alcool)

Analyse $C_{20}H_{20}O_8N_4$; Calc. % : C 54,05 H 4,54 N 12,61
Tr : 54,01 4,58 12,55

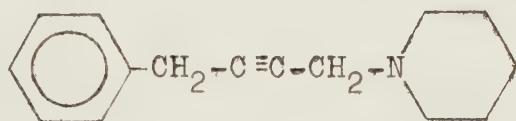
Spectre IR : - 3300-3400 cm^{-1} très faible bande du groupement aminé
- 2250 cm^{-1} : - C $\equiv$ C- très faible bande
- 1940 cm^{-1} : faible bande due à une trace de l'isomère allénique.

N-(phényl-4 butyne-2)-yl pipéridine

$C_{15}H_{19}N$

ou

pipéridino-1 phényl-4 butyne-2



A partir de 31,5 g (0,15 mole) de bromure et de 25,5 g (0,3 mole) de pipéridine on recueille 24 g de N-(phényl-4 butyne-2)-yl pipéridine.

Rendement: 75,1 %.

Liquide jaune pâle Eb_{0,5} = 125-126° Eb_{0,8} = 128-131°

$n_D^{20} = 1,5427$ $d_4^{25} = 0,993$ $d_4^{25} = 0,990$

Analyse: $C_{15}H_{19}N$; Calc. % : C 84,85 H 8,98 N 6,57
Tr : 84,36 8,90 6,72

Picrate: cristaux jaunes F = 146° (alcool)

Analyse : $C_{21}H_{22}O_7N_4$; Calc. % : C 57,01 H 5,01 N 12,66
Tr : 56,58 5,08 12,13

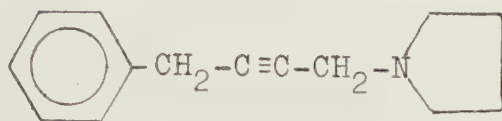
Spectre IR: - la bande du groupement aminé n'est pas visible.
- 2230 et 2255 cm^{-1} : -C $\equiv$ C- bandes très faibles
- 1940 et 1965 cm^{-1} : faibles bandes dues à l'isomère allénique.

N-(phényl-4 butyne-2)-yl pyrrolidine

$$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$$

ou

pyrrolidino-1 phényl-4 butyne-2



A partir de 31,5 g (0,15 mole) de bromure et de 21,3 g (0,3 mole) de pyrrolidine, on recueille 19,5 g de N(phényl-4 butyne-2)-yl pyrrolidine.

Rendement: 65,3 %

Liquide jaune pâle Eb_{0,3} = 114-116° Eb_{0,8} = 123-126°

$$n_D^{I7,5} = 1,5464 \quad d_{25}^{25} = 0,996 \quad d_4^{25} = 0,993$$

Analyse: $C_{14}H_{17}N$; Calc. %: C 84,37 H 8,60 N 7,03
Tr : 84,15 8,73 7,33

Picrate cristaux jaunes: $F = 116^{\circ}$ (alcool)

Analyse: $C_{20}H_{20}O_7N_4$;	Calc. % :	C	56,07	H	4,71	N	13,08
	Tr :		55,97		4,94		13,04

- C H A P I T R E I I -

- HYDROGENATION CATALYTIQUE PARTIELLE ET TOTALE D'AMINES α -ACÉTYLÉNIQUE

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

L'hydrogénation catalytique partielle ou totale des composés acétyléniques a fait l'objet de très nombreux travaux, notamment au cours de ces vingt dernières années où cette technique a trouvé un large domaine d'application dans l'industrie avec la purification des gaz de craking.

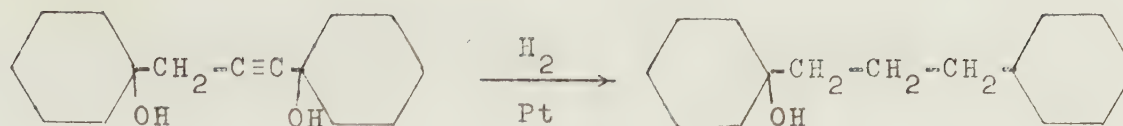
L'hydrogénation catalytique des composés acétyléniques s'insère dans une gamme de méthodes de réduction de la triple liaison carbone-carbone dont nous faisons un rappel historique.

1°- REDUCTION TOTALE DE LA TRIPLE LIAISON.

a) Hydrogénation catalytique.

Il s'agit là d'un procédé simple, qui nécessite généralement une pression d'hydrogène de 1 atmosphère, avec l'utilisation principale de palladium, platine ou nickel Raney comme catalyseur, le dernier nommé convenant pour une large gamme de travaux.

Seul le platine entraîne une complication dans le cas où le composé à hydrogéner possède un hydroxyle propargylique. Dans ce cas, il y a hydrogénolyse de l'hydroxyle, ce fait étant parfaitement illustré par l'exemple suivant (200) et (201).



Parmi les différentes techniques utilisées, nous pouvons retenir:

- réduction de l'acide stéarolique en acide stéarique sur Pd (202)(203)
- utilisation du Pt pour la réduction des acides acétyléniques (204) à (209)
- le nickel a été utilisé par KELBER (210), ADKINS (211) et DU PONT (212) pour réduire des acides, par FREIDLIN (221) (222) pour réduire des hydrocarbures.
- réduction d'hydrocarbures acétyléniques à chaud et sous pression sur catalyseur à base de fer (213) (214)
- réduction de glycols acétyléniques et d'alcools acétyléniques sur noir de platine ou Pd colloïdal (215) à (220)
- FREIDLIN (223) hydrogène les hydrocarbures acétyléniques sur Co.

b) Réduction par des méthodes chimiques.

Les travaux effectués dans ce domaine se rapportent presque essentiellement aux acides acétyléniques.

Le sodium et un alcool (éthanol ou méthanol) a été employé originalement par ARONSTEIN (224), puis par MOUREU et DELANGE (225) pour une série d'acides α -acétyléniques.

SCHWENK et ses collaborateurs (226) utilisèrent le nickel Raney en suspension dans un alcali pour la réduction de l'acide phényl-propiolique.

La réduction du même acide par une suspension aqueuse d'hydroxyde de chrome a été faite par TRAUBE (227).

Enfin ARNAUD (228) réduit l'acide stéarolique en acide stéarique par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à 200°.

2°- REDUCTION PARTIELLE DE LA TRIPLE LIAISON.

a) Hydrogénation catalytique.

Cette réaction présente un grand intérêt du point de vue synthétique car, étant généralement très sélective, elle permet d'introduire dans une molécule une double liaison, dont la stéréochimie est fixée, en un point très précis.

L'hydrogénation partielle de la triple liaison carbone-carbone a été faite à partir de composés acétyléniques contenant une grande variété d'autres groupements fonctionnels.

Le catalyseur le plus utilisé est généralement le palladium déposé sur un support (carbonate de calcium, sulfate de baryum...) avec adjonction de composés divers.

- Pd à 5 % sur CaCO_3 (215)(220)(229)(230)(231)(233)(234)(235)(237)
- Pd sur alumine α (232) ou sur alumine γ avec adjonction de zinc (236).

D'autres catalyseurs ont cependant fait l'objet de plusieurs travaux:

- le platine sur alumine α (238)
- le platine sur CaCO_3 ou BaSO_4 (241)
- le sulfure de cobalt avec des traces de chrome (239)
- Ru ou Os sur alumine (240)
- le fer (242)
- le mélange $\text{CuO} \cdot \text{CrO}_3$ (243)
- Ni-Raney sur CaCO_3 (237) ou sur silicate de magnésium (245)
- Ni ou Co sur alumine α (244).

b) Réduction par des méthodes chimiques.

a) La réduction partielle de la triple liaison par voie chimique a été réalisée avec une grande variété de combinaisons de métaux donneurs de protons, mais la technique la plus utilisée est la réduction par une solution dans l'ammoniac liquide d'un métal alcalin (sodium ou lithium) (246)(247)(248)(250).

La réaction est généralement menée au voisinage du point d'ébullition de l'ammoniac, mais l'utilisation de hautes pressions à température ordinaire présente un grand intérêt dans le cas de composés acétyléniques peu solubles (249).

Cette méthode a été utilisée sur les alcools (251)(252)(253), les acides carboxyliques (254), les amines (255).

Dans le cas d' α -hydroxyacétylènes, la coupure de l'hydroxyle propargylique est une réaction secondaire fréquente. Cette complication est éliminée en opérant sur l'alcoolate de sodium préformé initialement dans l'ammoniac par addition d'amidure de sodium (256).

Dans le cas de composés acétyléniques vrais, il y a formation de l'acétylure qui résiste à la réduction. On doit dans ce cas opérer en présence d'un sel d'ammonium, généralement le sulfate (257).

Remarquons en passant que cette limitation permet l'hydrogénation sélective d'un composé acétylénique disubstitué par rapport à un composé acétylénique vrai.

β) FISCHER (258) réduit l'acide phénylpropiolique par le zinc et l'ammoniac.

ARONSTEIN (259) réduit le même acide par le zinc et l'acide acétique.

L'utilisation du zinc en milieu soude a fait l'objet de nouveaux brevets (260)(261)(262).

γ) Il a été montré dernièrement que l'hydrure double de lithium et d'aluminium donne de bons rendements en composés éthyléniques à partir d'acétyléniques possédant un hydroxyle propargylique. L'absence de ce dernier conduit à une réaction très lente ou pas de réaction (263)(264)(265).

δ) L'hydroxyde de chrome a parfois été employé, et des travaux récents suggèrent que ce réactif possède une spécificité considérable (266)(267).

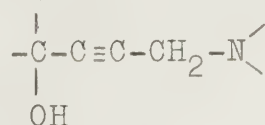
Quelques travaux s'appliquent à la réduction des amines acétyléniques.

CAMPBELL et ses collaborateurs (255) réduisent partiellement sur Pd-CaCO₃ et totalement sur Ni Raney des amines tertiaires α -acétyléniques disubstituées avec d'excellents rendements.

GUERMONT (268) réduit totalement une série de diamines diacétyléniques.

En 1953 un brevet allemand (304) donne un procédé permettant l'hydrogénation partielle ou totale d'amines sous 200 atm. à 100° en présence de zinc divisé.

En 1956 un brevet anglais (305) précise l'hydrogénation partielle sur Pd-BaSO₄ et totale de composés du type



B. MECANISMES et THEORIE

1°- Hydrogénation catalytique.

L'hydrogénation catalytique partielle d'une triple liaison est une réaction de haute spécificité, conduisant à un produit éthylénique pur ou ne contenant que des traces de produit saturé.

Les propriétés des liaisons multiples elles-mêmes conduisent au but recherché par le fait que les composés acétyléniques, plus électrophiles, sont adsorbés plus énergiquement que les composés éthyléniques à la surface du catalyseur riche en électrons. La chaleur d'adsorption des alcènes correspondants en phase gazeuse est d'environ 10 kcal /mole, inférieur à celle des acétyléniques correspondants (269).

De nombreuses constatations expérimentales viennent confirmer ce point (217)(218)(219)(233)(242)(270) à (274).

En effet, si sur noir de platine, au cours d'une hydrogénation totale, on ne constate pas de variation de la vitesse d'hydrogénation après addition de 2 atomes H sur la triple liaison, par contre sur palladium de nombreux auteurs font remarquer qu'après fixation de 2 atomes H la vitesse d'hydrogénation diminue nettement, surtout s'il s'agit d'un acétylénique disubstitué (275). Ceci est dû à l'adsorption moins facile du composé éthylénique.

Cette différence ne semble peut-être pas suffisante pour inclure une réaction spécifique avec tous les catalyseurs, et il est bien établi que le plus utilisé généralement est le palladium colloïdal déposé sur un support.

Un aspect très important de l'hydrogénation partielle des acétyléniques disubstitués est le haut degré de stéréospécificité. Le composé éthylénique obtenu consiste très largement en isomère cis, la proportion de l'isomère trans variant avec la nature du composé de départ et celle du catalyseur employé. Dans le cas du palladium le pourcentage de trans est au maximum de 5 %, dont la présence peut-être mise en évidence par spectroscopie IR ou Raman.

On ne connaît qu'un seul exemple où l'on obtient exclusivement l'isomère trans (276).

A l'origine deux mécanismes de principe ont été mis en avant pour expliquer le phénomène.

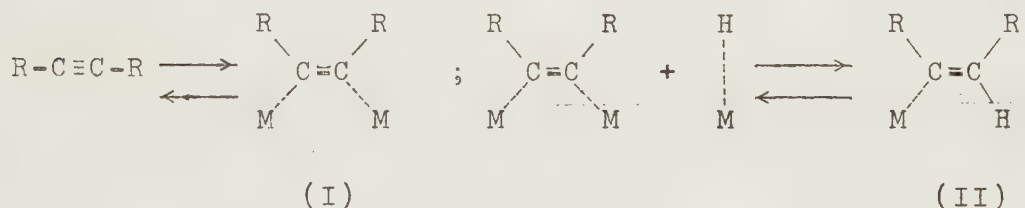
Le premier, suggéré par VAVON (277) et BOURGUEL (278), et développé par FARKAS (279) suppose l'addition simultanée de 2 atomes d'hydrogène sur la triple liaison, d'où formation du dérivé éthylénique cis.

Le second mécanisme (280)(281), proposé pour l'hydrogénation de l'éthylène, suppose que 2 atomes d'hydrogène sont fixés successivement par la double liaison chimisorbée en deux sites du catalyseur.

FARKAS (279) explique la formation du dérivé éthylénique trans par une stéréomutation, catalysée par le métal, de la forme initiale cis éthylénique.

Récemment ROMANET (282) a montré que le dérivé trans n'est pas dû à une conversion ultérieure de l'isomère cis considéré comme produit primaire unique de la semi-hydrogénation, mais qu'il se forme au cours même de celle-ci. Ce résultat apporte une contribution à la connaissance du mécanisme de l'hydrogénation catalytique des liaisons multiples proposé par ROMANET à la suite de ses travaux.

1) Le composé acétylénique est chimisorbé en deux sites, centres actifs pour le corps considéré, du réseau cristallin du catalyseur, les deux sites présentant un écartement tel que le complexe (I) soit formé avec des tensions faibles.



2) Dans un second temps il y a réaction du complexe (I) avec un atome d'hydrogène chimisorbé sur un centre voisin, pour donner le complexe intermédiaire (II).

3) Une nouvelle réaction du complexe (II) avec un autre atome d'hydrogène chimisorbé donne le dérivé cis éthylénique.

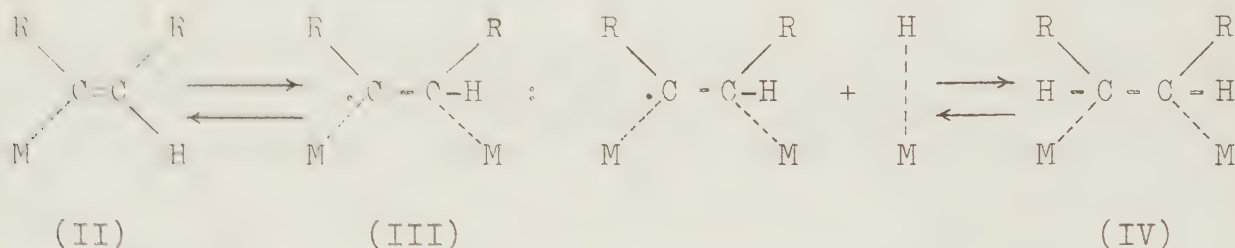
ROMANET admet que dans le complexe (II) la barrière de potentiel séparant les formes cis et trans est abaissée, la liaison avec le métal diminuant la densité des électrons π , par suite d'une certaine résonance entre ces derniers et les électrons "métalliques" du catalyseur. Le caractère de double liaison étant ainsi diminué la probabilité de rotation autour de la "double liaison" est augmentée, et les molécules complexes (II) qui passeront ainsi à la structure trans donneront ultérieurement le dérivé trans éthylénique.

La probabilité de cette conversion cis $\longrightarrow$ trans du complexe (II) dépend non seulement de la nature du composé acétylénique soumis à l'hydrogénation, de la température, mais encore de la nature et du réseau cristallin superficiel du catalyseur.

Pour expliquer la présence éventuelle du dérivé saturé, il faut admettre la chimisorption possible du composé éthylénique à un moment donné de la réaction.

La chimisorption du dérivé éthylénique peut se produire soit après formation et désorption de ce dernier, soit par une marche différente de la réaction à partir du complexe (II).

Celui-ci, du fait de son insaturation, pourrait contracter une seconde liaison avec le catalyseur en un site inactif pour le composé acétylénique et former le radical (III), lequel par action sur un autre atome d'hydrogène chimisorbé donnerait le complexe (IV) c'est-à-dire le composé éthylénique chimisorbé, d'où le composé saturé après hydrogénation.

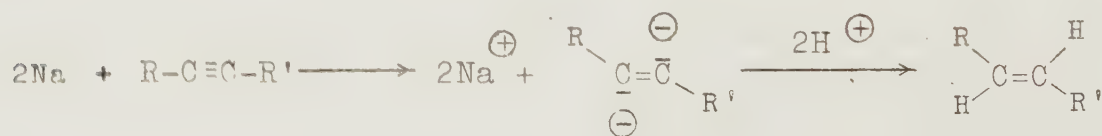


2°/ Réduction par le sodium dans l'ammoniac liquide.

Le procédé a une grande spécificité dans le cas d'une triple liaison isolée et ne donne pas de composé saturé décelable.

Ce mode de réduction est complètement stéréospécifique, le seul produit formé à partir d'un acétylénique disubstitué étant l'éthylénique (247)(253)(254)(257)(283)(284).

Le mécanisme de la réduction implique l'addition de deux électrons cédés par le métal aux atomes de carbone de la triple liaison.



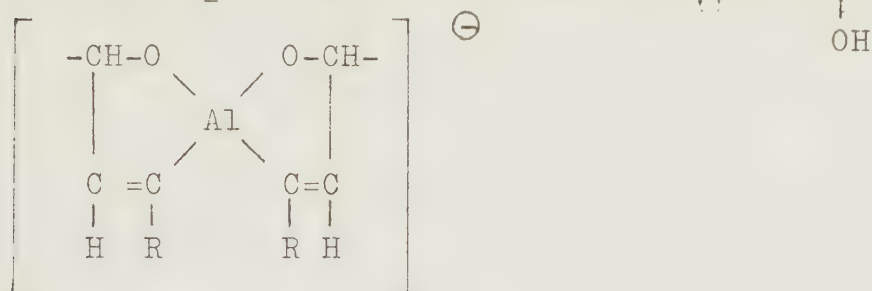
La disposition la plus stable pour le dianion intermédiaire est manifestement celle amenant la séparation maximale des deux orbitales sp^2 chargées négativement, la transconfiguration, dont l'interaction avec les donneurs de protons conduit à l'éthylénique trans.

Le contraste entre la susceptibilité de la triple liaison et la résistance de la double liaison à cet agent est une autre conséquence de la nature électrophile élevée de la triple liaison carbone-carbone.

3°/ Réduction par l'hydruure double de lithium et d'aluminium.

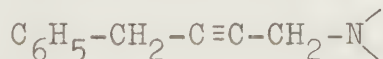
ATTENBURROW et ses collaborateurs (285) admettent la formation d'un complexe avec l'aluminium, qui implique la présence d'un hydroxyle propargylique.

L'ion AlH_2^+ attaque deux molécules $R-C\equiv C-CH-$ pour donner



Cette méthode est très sélective, d'une part parce que l'hydruure est sans action sur un composé éthylénique présentant un hydroxyle allylique (donc pas possibilité de saturation), d'autre part parce qu'elle fournit uniquement le composé éthylénique trans.

Nous avons réalisé l'hydrogénation partielle et totale de nos amines acétyléniques du type



en utilisant les techniques préconisées par CAMPBELL et ses collaborateurs (255) pour la réduction du diméthylamino-1 propyne-2 et du diméthylamino-1 heptyne-2.

L'hydrogénation partielle est faite à température ambiante sous $P_{H_2} = 1$ atm, dans l'alcool absolu et en présence de $Pd-CaCO_3$ à 10 % de palladium, avec arrêt après addition de la quantité théorique d'hydrogène.

L'hydrogénation totale est conduite dans les mêmes conditions, en présence de Ni Raney.

CAMPBELL avait préparé les composés suivants:

	Eb		Eb
diméthylamino-1 propyne-2	82°	diméthylamino-1 heptyne-2	110°
cis diméthylamino-1 propène-2	62°	cis diméthylamino-1 heptène-2	58°
		(trans = 103°)	
diméthylamino-1 propane	66°	diméthylamino-1 heptane	62°

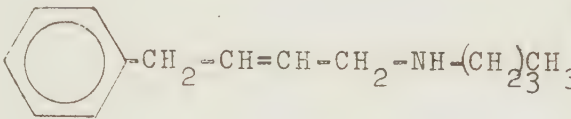
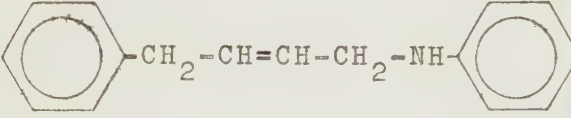
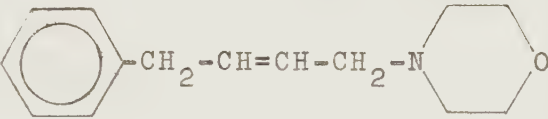
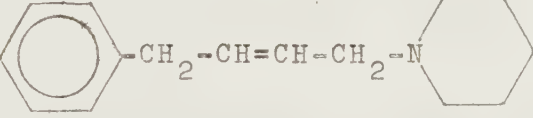
Le produit éthylénique ou saturé attendu a un point d'ébullition nettement inférieur à celui du composé acétylénique, ce qui facilite son isolement par distillation simple.

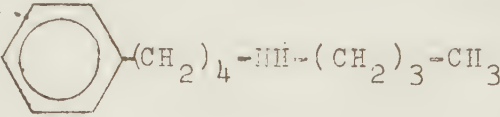
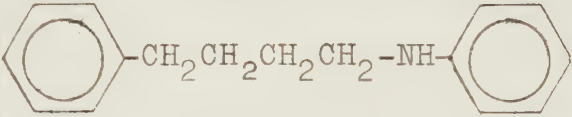
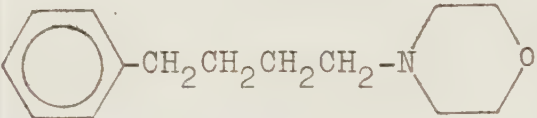
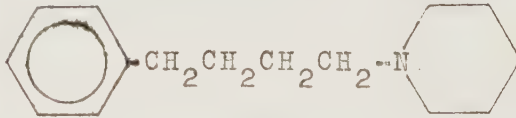
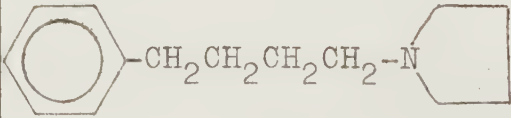
Nous avons constaté des résultats similaires avec nos composés.

Pour l'hydrogénation totale, nous avons constaté un ralentissement très net de la vitesse d'hydrogénation après addition de deux atomes d'hydrogène par molécule de composé acétylénique. La réaction est relativement exothermique.

Pour l'hydrogénation partielle, la vitesse d'addition de l'hydrogène est beaucoup plus lente, pour devenir pratiquement nulle quand deux atomes d'hydrogène ont été fixés. Ceci souligne le caractère de spécificité du catalyseur employé.

Chaque fois la quantité théorique d'hydrogène a été absorbée.

Amine acétylénique	Amine éthylénique cis	Formule brute	Rende- ment
N-nbutylN-(phényl-4 butyne-2)-yl amine	N-n butyl N-(phényl-4 butène-2) -yl amine 	$C_{14}H_{21}N$	79 %
N-phényl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine	N-phényl N-(phényl-4 butène-2) -yl amine 	$C_{16}H_{17}N$	75 %
N-(phényl-4 butyne-2) -yl morpholine	N-(phényl-4 butène-2) -yl morpholine 	$C_{14}H_{19}ON$	77,2 %
N-(phényl-4 butyne-2) -yl pipéridine	N-(phényl-4 butène-2) -yl pipéridine 	$C_{15}H_{21}N$	79,3 %

Amine acétylénique	Amine saturée	Formule brute	Rende- ment
N-nbutyl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine	N-(phényl-4)-butyl N-butyl amine 	$C_{14}H_{23}N$	79 %
N-phényl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine	N- phényl-N-(phényl-4) -butyl amine 	$C_{16}H_{19}N$	69,5 %
N-(phényl-4 butyne-2) -yl morpholine)	N-(phényl-4)-butyl mor- pholine 	$C_{14}H_{21}ON$	76,2 %
N-(phényl-4 butyne-2) -yl pipéridine	N-(phényl-4)-butyl pipé- ridine 	$C_{15}H_{23}N$	80,8 %
N-(phényl-4 butyne-2) -yl pyrrolidine	N-(phényl-4)-butyl pyrro- lidine 	$C_{14}H_{21}N$	74 %

C. PARTIE EXPERIMENTALE

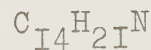
MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans une fiole à hydrogéner de 500 ml on place 0,1 mole d'amine acétylénique, 100 ml d'alcool absolu et 60 mg de Pd-CaCO₃ à 10 % de palladium. L'ensemble de l'appareillage est purgé par un courant d'hydrogène puis relié à un réservoir gradué contenant l'hydrogène sous une pression de 1 atmosphère. L'addition de l'hydrogène commence dès le début de l'agitation. Lorsque la quantité théorique d'hydrogène est absorbée, le catalyseur est éliminé par filtration. Après distillation de l'alcool à pression ordinaire, on recueille sous pression réduite le produit de la réaction.

La même technique est utilisée pour l'hydrogénation totale, le catalyseur étant cette fois-ci 1 g. de nickel Raney.

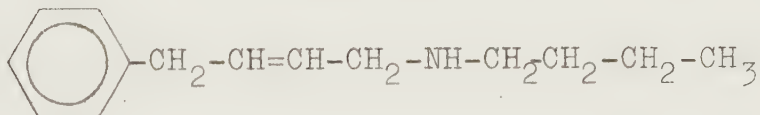
RESULTATS DE L'HYDROGENATION PARTIELLE.

N-n butyl N-(phényl-4 butène-2)-yl amine cis



ou

cis-nbutylamino-1 phényl-4 butène-2



A partir de 12,5 g (0,062 mole) de N-n butyl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine on recueille 10 g. de N-nbutyl N-(phényl-4 butène-2)-yl amine.

Rendement: 79 %

Liquide incolore $Eb_{3-4} = 130-133^\circ$ $n_D^{25} = 1,5124$

Analyse: $C_{14}H_{21}N$; Calc. % : C 82,80 H 10,35 N 6,90
Tr : 82,23 10,41 6,56

Oxalate: cristaux blancs: $F = 185$ (alcool): se sublime

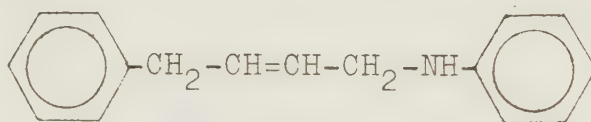
Analyse: $C_{16}H_{23}O_4N$; Calc. %: C 65,51 H 7,90 N 4,78
Tr : 65,55 8,03 4,72

Spectre IR (N°6): - $3250-3300cm^{-1}$: faible bande du groupement aminé
- $1645 cm^{-1}$: C = C cis très faible bande

N-phényl N-(phényl-4 butène-2)-yl amine cis $C_{16}H_{17}N$

ou

cis phényl-amino-1 phényl-4 butène-2



A partir de 20 g. (0,09 mole) de N-phényl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine, on recueille 15 g de N-phényl N-(phényl-4 butène-2)-yl amine cis.

Rendement: 75 %.

Liquide jaune pâle $Eb_{1,5} = 165-168^\circ$ $Eb_3 = 180-183^\circ$

$n_D^{25} = 1,5985$ $d_{25}^{25} = 1,044$ $d_4^{25} = 1,040$

Analyse: $C_{16}H_{17}N$; Calc. % : C 86,05 H 7,67 N 6,27
Tr : 85,71 7,42 6,29

Oxalate: cristaux blancs $F = 125^\circ$ (acétone-alcool).

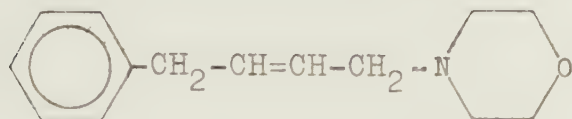
Analyse: $C_{18}H_{19}N$; Calc. %: C 68,99 H 6,11 N 4,47
Tr : 67,91 6,03 4,40

Spectre IR(N°7) : - 1645 cm^{-1} : C=C cis bande très faible
 - 3390-4000 cm^{-1} : forte bande du groupement aminé

N-(phényl-4 butène-2)-yl morpholine cis $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ON}$

ou

cis morpholino-1 phényl-4 butène-2



A partir de 13,5 g (0,06 mole) de N-(phényl-4 butyne-2)-yl morpholine, on recueille 10,5 g de N-(phényl-4 butène-2)-yl morpholine cis.

Rendement: 77,2 %

Liquide incolore: $\text{Eb}_2 = 135-138^\circ$

$n_D^{25} = 1,5346$ $d_{25}^{25} = 1,022$ $d_4^{25} = 1,019$

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ON}$;	Calc. % :	C	77,38	H	8,81	N	6,45
	Tr :		77,12		8,80		6,53

Oxalate: cristaux blancs $F = 176^\circ$ (alcool)

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$;	Calc. % :	C	62,52	H	6,88	N	4,56
	Tr :		62,53		6,78		4,56

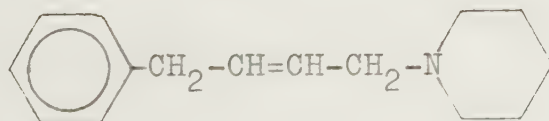
Spectre IR: - 1645 cm^{-1} : C=C cis bande faible

- la bande du groupement aminé n'est pas visible.

N-(phényl-4 butène-2)-yl pipéridine cis $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$

ou

cis pipéridino-1 phényl-4 butène-2



A partir de 12,5 g (0,058 mole) de N-(phényl-4 butyne-2)-yl pipéridine, on recueille 10 g. de N-(phényl-4 butène-2)-yl pipéridine cis.

Rendement: 79,3 %

Liquide incolore: Eb_{2,5-3} = 134-137°

$$n_D^{25} = 1,5320 \quad d_{25}^{25} = 0,965 \quad d_4^{25} = 0,962$$

Analyse: C ₁₅ H ₂₁ N;	Calc.% :	C	83,66	H	9,83	N	6,51
	Tr :		83,68		9,73		6,45

Oxalate cristaux blancs $F = 182^{\circ}$ (acétone-alcool)

Analyse: $C_{17}H_{23}O_4N$;	Calc.% :	C	66,86	H	7,59	N	4,59
	Tr :		66,53		7,59		4,55

Spectre IR: - la bande caractéristique du groupement aminé n'est pas visible

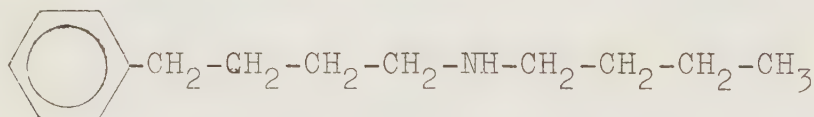
- 1645 cm^{-1} : C=C cis bande faible

RESULTATS DE L'HYDROGENATION TOTALE

N-n butyl N-(phényl-4)-butyl amine $C_{14}H_{23}N$

ou

n butylamino-1 phényl-4 butane



A partir de 12,5 g (0,062 mole) de N-n butyl-N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine, on recueille 10 g de N-n butyl N-(phényl-4)-butyl-amine.

Rendement: 79 %

Liquide incolore. $E_b_{2-3} = 136-139^\circ$ $n_D^{25} = 1,4962$

Analyse: $C_{14}H_{23}N$;	Calc. % :	C	81,89	H	11,29	N	6,82
	Tr :		82,12		11,16		6,92

Oxalate: cristaux blancs $F = 167^{\circ}$ (alcool): se sublime

Analyse: $C_{16}H_{25}O_4N$; Calc. % : C 65,10 H 8,48 N 4,75

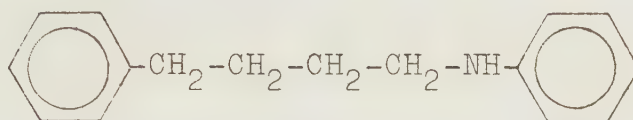
Tr : 65,22 8,50 4,85

Spectre IR ($N^{\circ}8$): $3260-3290\text{ cm}^{-1}$: faible bande du groupement aminé

N-phényl N-(phényl-4)-butyl amine $C_{16}H_{19}N$

ou

phénylamino-1 phényl-4 butane



A partir de 17,6 g (0,08 mole) de N-phényl N-(phényl-4 butyne-2) on recueille 12,5 g de N-phényl N-(phényl-4)-butyl amine. -yl amine

Rendement: 69,5 %

Liquide jaune pale. $Eb_{1-1,5} = 166-168^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5797$ $d_{25}^{25} = 1,019$ $d_4^{25} = 1,016$

Analyse: $C_{16}H_{19}N$; Calc. % : C 85,28 H 8,50 N 6,22

Tr : 85,41 8,42 6,29

Oxalate: cristaux blancs $F = 128^{\circ}$ (acétone-alcool)

Analyse: $C_{18}H_{21}O_4N$; Calc. %: C 68,55 H 6,71 N 4,44

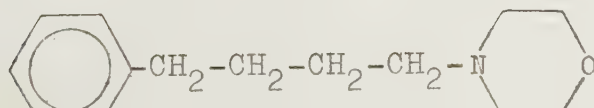
Tr : 68,41 6,59 4,41

Spectre IR: 3400 cm^{-1} : très faible bande du groupement aminé

N-(phényl -4)-butyl morpholine $C_{14}H_{21}ON$

ou

morpholino-1 phényl-4 butane



A partir de 13 g (0,06 mole) de N-(phényl-4 butyne-2)-yl morpholine, on recueille 10 g de N-(phényl-4)-butyl morpholine.

Rendement: 76,2 %

Liquide incolore $Eb_{0,8} = 124-126^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5213$ $d_{25}^{25} = 1,002$ $d_4^{25} = 0,999$

Analyse: $C_{14}H_{21}ON$; Calc. %: C 76,66 H 9,65 N 6,39
Tr : 76,98 9,43 6,26

Oxalate: cristaux blancs $F = 159^{\circ}$ (acétone-alcool)

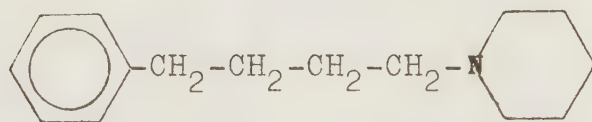
Analyse: $C_{16}H_{23}O_5N$; Calc. % : C 62,12 H 7,49 N 4,53
Tr : 62,14 7,38 4,49

Spectre IR: $-3360-3390\text{ cm}^{-1}$: très faible bande du groupement aminé.

N-(phényl-4)-butyl pipéridine $C_{15}H_{23}N$

ou

pipéridino-1 phényl-4 butane



A partir de 12,5 g (0,057 mole) de N-(phényl-4 butyne-2)-yl pipéridine, on recueille 10 g de N-(phényl-4)-butyl pipéridine.

Rendement: 80,8 %

Liquide incolore $Eb_{1,5-2} = 130-131^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5156$ $d_{25}^{25} = 0,934$ $d_4^{25} = 0,931$

Analyse: $C_{15}H_{23}N$; Calc. % : C 82,89 H 10,67 N 6,45
Tr : 82,90 10,61 6,47

Oxalate: cristaux blancs $F = 146^{\circ}$ (acétone-alcool)

Analyse: $C_{17}H_{25}N$; Calc. % : C 66,42 H 8,20 N 4,56
Tr : 66,18 8,23 4,47

Spectre IR: -3360 cm^{-1} groupe aminé, bande très faible

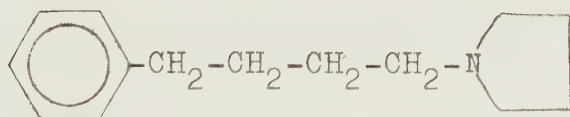
- pas de bande caractéristique de $-C\equiv C-$ vers $2200-2300\text{ cm}^{-1}$

N-(phényl-4)-butyl pyrrolidine

$C_{14}H_{21}N$

ou

pyrrolidino-1 phényl-4 butane



A partir de 16 g (0,08 mole) de N-(phényl-4 butyne-2)-yl pyrrolidine, on recueille 12 g de N-(phényl-4)-butyl pyrrolidine.

Rendement: 74 %

Liquide incolore. $Eb_3 = 127-131^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5153$ $d_{25}^{25} = 0,943$ $d_4^{25} = 0,941$

Analyse: $C_{14}H_{21}N$; Calc. % : C 82,70 H 10,41 N 6,89
Tr : 82,62 10,16 6,96

Oxalate: cristaux blancs $F = 144^{\circ}$ (acétone-alcool)

Analyse: $C_{16}H_{23}O_4N$; Calc. % C : 65,51 H 7,90 N 4,78
Tr : 65,20 7,89 4,81

Si l'on compare les caractéristiques physiques des amines que nous avons préparées, on constate que dans chaque série:

- l'indice de réfraction diminue quand on passe de l'amine acétylénique à l'amine cis éthylénique puis à l'amine saturée.
- la densité diminue suivant le même ordre.
- le point d'ébullition des amines saturée et cis éthylénique est nettement plus faible que celui de l'amine acétylénique correspondante.

- C H A P I T R E I I I -

MESURE DU pK_H DES AMINES ACETYLENIQUES, CIS ETHEYLENIQUES ET SATUREES

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE ET THEORIQUE

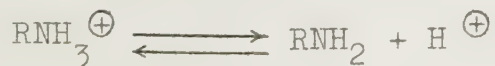
Les premières recherches systématiques sur la basicité des amines ont été effectuées par BREDIG en 1894 (286) qui mesure la conductibilité des solutions aqueuses de nombreuses amines, ce qui lui fournit les constantes de dissociation électrolytique.

En 1932 HALL et SPINKLE (287) mesurent des pK_H d'amines très diverses, mettant en valeur l'effet de la substitution par des groupements alcoyles ou autres.

Depuis ce domaine a fait l'objet de nombreux travaux, notamment ceux de VEXLEARSCHI et RUMPF (288)(289), KIEFFER et RUMPF (291), et VEXLEARSCHI (290)(292) qui détermine les constantes de dissociation des ions ammonium correspondants aux amines.

Ces auteurs opèrent en milieu aqueux, ou en milieu hydroalcoolique (287) pour les amines peu solubles dans l'eau. Dans ce dernier cas ils ont employé la méthode de MICHAELIS et MIZUTANI (306) qui permet l'extrapolation à l'eau de valeurs trouvées dans des mélanges eau-alcool.

La théorie de Brönsted définit les acides comme des donneurs de protons et les bases comme des accepteurs de protons. Dans le cas particulier des amines, on peut alors envisager, quel que soit le solvant utilisé, l'équilibre de dissociation acide de l'ion ammonium.



et la constante correspondante

$$K_H = \frac{[RNH_2][H^+]}{[RNH_3^+]}$$

d'où l'on tire

$$pK_H = pH - \log \frac{[RNH_2]}{[RNH_3^+]}$$

Ainsi si l'on neutralise l'amine par un acide, on voit que le logarithme de la constante de dissociation acide de l'ion ammonium correspondant est égale au pH de la solution au point de demi-neutralisation.

$$pK_H = pH_{1/2} \quad \text{car} \quad [RNH_2] = [RNH_3^+]$$

La détermination précise du pK_H peut être faite par deux méthodes :

- Méthode potentiométrique.

Le pH de la solution est mesuré au moyen d'une électrode de verre type Beckmann, par le procédé BENNETT (293).

Le pK_H est connu, à partir de la valeur du pH, si l'on connaît le rapport des concentrations des ions ammonium et des molécules neutres dans la solution. Pour cela, à partir d'une solution de concentration connue en amine on fixe la concentration des ions ammonium par addition de quantités déterminées d'acide chlorhydrique.

Il est très commode d'enregistrer la courbe de dosage, puis à partir du point de neutralisation de préciser le point de demi neutralisation pour lequel

$$\log \frac{[RNH_2]}{[RNH_3^+]} = 0$$

- Méthode spectroscopique.

Cette méthode a été utilisée dans le cas d'amines peu solubles dans l'eau (292) (294).

Elle est basée sur le fait que les bases libres et leurs ions ammonium correspondants ont des spectres d'absorption tout à fait différents dans l'ultra-violet.

Dans le cas des amines étudiées par VEXLEARSCHI (292), ces composés possèdent une ou deux bandes d'absorption caractéristiques et suffisamment intenses pour que l'on puisse suivre leur disparition au cours de la salification.

On a fait intervenir de nombreux effets pour expliquer les différences de basicité entre les diverses classes d'amines, l'un de ces effets étant généralement prédominant.

Selon G.VEXLEARSCHI (292) on admet actuellement cinq modes fondamentaux d'interactions intramoléculaires ou intermoléculaires.

- effet polaire classique.

Certains substituants provoquent un déplacement électronique dans la molécule, d'origine électrostatique, qui se transmet d'atome à atome. Le doublet non appareillé de l'atome d'azote est ainsi plus ou moins "lié" à l'azote, et la basicité subit ainsi des variations non négligeables.

- effet de striction polaire et facteur de répulsion de PALIT (295).

Il y aurait réduction du pouvoir récepteur de l'azote vis-à-vis du proton quand on substitue un hydrogène par un groupement alcoyle, car la liaison N-C est moins polaire que la liaison N-H.

- loi de déplacement des hydrures de Grimm.

Cet aspect du problème est envisagé par HITZLER (296) qui fait intervenir la loi de déplacement des hydrures de Grimm (297).

- effets stériques.

Ils permettent d'expliquer la faible basicité des amines tertiaires par rapport à leurs homologues secondaires ou primaires.

On suppose que dans les amines tertiaires les exigences stériques des trois groupements alcoyles rassemblés autour du petit atome d'azote sont satisfaites par un agrandissement de l'angle C - N - C, de la valeur 90° prévue par la théorie quantique à une valeur plus grande que celle de l'angle d'un tétraèdre. Une telle expansion de l'angle de liaison est favorisée par l'absence d'un 4^e groupement sur l'atome d'azote.

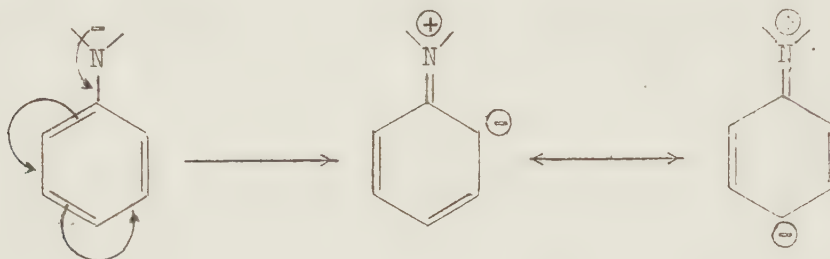
Lorsqu'il y a addition d'un proton (ou d'un autre groupement) sur le doublet libre de l'azote, l'angle agrandi tend à revenir à la valeur du tétraèdre, ce qui tasse les trois groupements alcoyles et introduit une contrainte considérable dans la molécule.

Cette contrainte oblige l'amine à résister à l'addition du proton et conduit à une diminution de la basicité.

- Conjugaison.

Elle intervient dans le cas particulier des amines aromatiques.

Ces amines ont une basicité anormalement basse à cause de la conjugaison à laquelle participe le doublet non apparié de l'atome d'azote.



Nous nous sommes proposés d'étudier et de comparer l'influence sur la basicité d'amines d'un substituant hydrocarboné acétylénique et de ses homologues éthylénique et saturé.

A notre connaissance un seul travail de ce genre a été réalisé par CAMPBELL et ses collaborateurs (255). Ces auteurs, qui déterminent les pK_H par la méthode potentiométrique en solution hydrométhanolique, constatent une diminution très nette du pK_H quand on passe de l'amine saturée à l'amine éthylénique cis puis à l'amine acétylénique.

	pK_H		pK_H
diméthylamino-1 propane	9,25	diméthylamino-1 heptane	9,16
cis diméthylamino-1 propène-2	8,72	cis diméthylamino-1 heptène-2	8,83
diméthylamino-1 propyne-2	7,05	diméthylamino-1 heptyne-2	7,70
[méthanol] au demi-virage = 30 %			

Ces différences entre les valeurs des pK_H diminuent quand la liaison multiple s'éloigne de l'atome d'azote.

Leurs travaux concluent de façon analogue à ceux réalisés par HIXON et JONES en série acide (299).

Nous avons entrepris notre étude de la même manière que K.N.CAMPBELL, en opérant en milieu hydrométhanolique.

Nous avons également étudié la variation du pK_H de nos amines en fonction de la concentration en méthanol de la solution au point de demi neutralisation.

Toutes nos mesures ont été faites à une température comprise entre

P. PARTIE EXPERIMENTALE

1°- MODE OPERATOIRE GENERAL.

Un poids exact d'amine est dissous dans 50 ml d'un mélange connu d'eau et de méthanol, pour avoir une solution 0,1 N. 10 ml de cette solution sont dosés potentiométriquement par un acide chlorhydrique de titre connu. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel. L'appareil a été étalonné au préalable au moyen d'une solution tampon de pH connu. Il est nécessaire de refaire cet étalonnage de temps à autre.

Le tracé de la courbe de dosage permet de connaître avec précision le pH à la demi-neutralisation ainsi que le volume d'acide ajouté à ce moment, donc la teneur en méthanol de la solution dont on donne le pK.

Nous avons travaillé sur des solutions d'amines 0,1 N dans des mélanges dont la teneur en méthanol varie de 60 à 100 %, que nous avons dosées par des solutions d'acide chlorhydrique

N N/5 N/10 et N/20.

2°- RESULTATS.

Dans un premier tableau (I) nous avons regroupé les valeurs des pH apparents de toutes nos amines en solution N/10 dans divers mélanges eau-méthanol.

Amine	100 %	90 %	80 %	60 %
aniline		7,44	7,52	
N-phényl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine	6,88	6,93		
N-phényl N-(phényl-4 butène-2)-yl amine cis	6,40	7,12		
N-phényl N-(phényl-4) -butyl amine	7,30	7,30		
n-butylamine	10,98	11,15	11,44	11,65
N-n butyl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine	9,65	9,98	10,25	
N-n butyl N-(phényl-4 butène-2)-yl amine cis	10,50	10,80	11,10	
N-n butyl N-(phényl-4) - butyl-amine	10,85	11,20	11,40	
morpholine	9,72	9,90	10,08	10,32
N-(phényl-4 butyne-2) -yl morpholine	7,70			
N-(phényl-4 butène-2) - yl morpholine cis	8,45	8,52	8,58	
N-(phényl-4)-butyl morpholine	8,70		8,90	
pipéridine	11	11,38	11,57	11,78
N-(phényl-4 butyne-2) -yl pipéridine	8,94			
N-(phényl-4 butène-2) -yl pipéridine cis	9,70	9,95	10,30	
N-(phényl-4)-butyl pipéridine	10,10		10,65	
pyrrolidine	11	11,28	11,50	11,76
N-(phényl-4 butyne-2) -yl pyrrolidine	9,33			
N-(phényl-4)-butyl pyrrolidine	10,22	10,45	10,78	

Pour chaque catégorie d'amines différenciée par la nature du groupement aminé, nous avons étudié d'une part l'amine primaire ou secondaire à partir de laquelle nous avons fait la condensation; et d'autre part l'amine portant un radical acétylénique et ses homologues cis-éthylénique et saturée.

Nos résultats expérimentaux sont groupés dans les cinq tableaux suivants:

- Tableau II : série de la n butylamine
- Tableau III : série de l'aniline
- Tableau IV : série de la morpholine
- Tableau V : série de la pipéridine
- Tableau VI : série de la pyrrolidine

Les pourcentages en méthanol sont ceux calculés au point de demi-neutralisation.

n butylamine	%Méthanol	80,5	67,5	59	54	44		
	pK _H	9,75	9,92	10,01	10,17	10,35		
N-nbutyl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine	%Méthanol	86	76,6	72,9	68	64,7	61,8	54,8
	pK _H	8,10	8,23	8,21	8,28	8,32	8,35	8,42
N-n butyl N-(phényl-4 butène-2)-yl amine cis	%Méthanol	86	81	72,6	68	64,5	61	54,4
	pK _H	9,30	9,34	9,41	9,49	9,44	9,56	9,69
N-n butyl N-(phényl-4)-butyl amine	%Méthanol	86	76,3	72,5	67,1	64,5	61	54,2
	pK _H	9,76	9,94	9,92	10,02	10,04	10,06	10,12

- TABLEAU II -

aniline	%Méthanol	80,2	72,1	67,2	64,1	60,5	65,6	
	pK _H	4,18	4,25	4,25	4,29	4,32	4,32	
N-phényl N-(phényl-4 butyne-2)-yl amine	%Méthanol	90	86	82,3	73,5			
	pK _H	2,52	2,73	2,81	2,96			
N-phényl N-(phényl-4 butène-2)-yl amine cis	%Méthanol	86	80,6	72,5				
	pK _H	3,75	3,85	3,98				
N-phényl N-(phényl-4)-butyl amine	%Méthanol	85,9	80,5	72,4				
	pK _H	4,06	4,12	4,18				

- TABLEAU III -

Morpholine	%Méthanol	79,9	66,3	60,2	53,3	41,5		
	pK _H	8	8,07	8,13	8,20	8,28		
N-(phényl-4 butyne-2)-yl morpholine	%Méthanol	80,6	67,5	53,8	40,6	40,4	30,6	
	pK _H	5,02	5,07	5,20	5,37	5,375	5,45	
N-(phényl-4 butène-2)-yl morpholine cis	%Méthanol	85,8	80,2	76,3	72,3	67,6	64,3	60,6
	pK _H	6,20	6,22	6,32	6,33	6,33	6,40	6,42
N-(phényl-4)-butyl morpholine	%Méthanol	80,3	76,2	67,5	54,2	53,9	50,6	40,6
	pK _H	6,69	6,75	6,78	6,85	6,96	6,92	7,05

- TABLEAU IV -

Pipéridine	%Méthanol	80,3	67,6	60,8	54,1	42		
	pK _H	10,09	10,32	10,48	10,56	10,84		
N-(phényl-4 butyne-2)-yl pipéridine	%Méthanol	80,6	67,2	54	51			
	pK _H	7,16	7,32	7,53	7,55			
N-(phényl-4 butène-2)-yl pipéridine cis	%Méthanol	80,8	72,5	76,4	67,8	64,5	61	54,2
	pK _H	8,38	8,60	8,63	8,73	8,75	8,76	8,85
N-(phényl-4)-butyl pipéridine	%Méthanol	80,8	76,3	67,8	64,7	54,6	53	
	pK _H	8,97	9,18	9,24	9,32	9,38	9,37	

- TABLEAU V -

pyrrolidine	%Méthanol	82,6	70,7	63,6	56,7	42,5						
	pK _H	10,08	10,3	10,5	10,62	10,85						
N-(phényl-4 butyne-2) -yl pyrrolidine	%Méthanol	95,7	80,4	67	54,6	50,7	40,9	40,2				
	pK _H	7,13	7,50	7,60	7,90	7,90	8,07	8,05				
N-(phényl-4) -butyl pyrrolidine	%Méthanol	85,9	80,5	76,4	72,7	67,8	64,5	61,1	54,2	51,2	46,3	
	pK _H	9,04	9,16	9,30	9,34	8,42	9,46	9,52	9,59	9,76	9,80	

- TABLEAU VI -

A partir de ces résultats expérimentaux, nous traçons, pour chacune de nos amines, les courbes représentant la variation du pK_H en fonction du pourcentage en méthanol de la solution au point de demi-neutralisation.

Ces graphes sont groupés par catégorie d'amines.

- Figure N°1 : série de la nbutylamine
- Figure N°2 : série de l'aniline
- Figure N°3 : série de la morpholine
- Figure N°4 : série de la pipéridine
- Figure N°5 : série de la pyrrolidine

Généralement on représente dans la littérature la variation du pK_H en fonction de $1/\epsilon$, ϵ étant la constante diélectrique du solvant au point de demi-neutralisation.

Nous avons utilisé comme valeurs de ϵ celles données par AKERLOF (303) pour différents mélanges eau-méthanol à 18° C.

% méthanol	0	12,35	23,9	35	45,6	55,7	65,4	74,7	83,4	91,9	100
ϵ	80,4	75,8	71,0	66,0	61,2	56,5	51,5	46,5	41,5	36,8	32,3
$1/\epsilon$ $\times 10^3$	12,43	13,19	14,08	15,15	16,33	17,69	19,41	21,5	24,09	27,17	39,95

La courbe $1/\epsilon = f(\%CH_3OH)$ nous donne les valeurs de $1/\epsilon$ pour les concentrations obtenues au cours de nos mesures.

Nous traçons ainsi les courbes $pK_H = f(1/\epsilon)$

- Figure N°6 : série de l'aniline
- Figure N°7 : série de la morpholine
- Figure N°8 : série de la pipéridine
- Figure N°9 : série de la pyrrolidine

EXAMEN DES RESULTATS.1°- Variation du pK_H en fonction de la teneur en méthanol du milieu au point de demi-neutralisation.

Les graphes $pK_H = f(\% \text{ méthanol})$ montrent, pour toutes les amines

- a) que le pK_H augmente quand la teneur en méthanol diminue, ceci étant dû à l'augmentation de la constante diélectrique du milieu.
- b) que le pK_H varie linéairement avec le pourcentage volumique du méthanol.

2°- Influence des effets inductifs sur la basicité des amines.

Le but de notre étude a été de connaître l'influence comparée d'une double liaison et d'une triple liaison sur la basicité d'amines secondaires et tertiaires, cette liaison multiple étant dans une chaîne hydrocarbonée en position α par rapport à l'atome de carbone fixé à l'atome d'azote.

A partir des graphes $pK_H = f(\% \text{ méthanol})$ nous avons la valeur du pK_H pour différents mélanges eau-méthanol.

Nous allons examiner ces résultats en portant ces valeurs dans plusieurs tableaux, en adoptant les notations suivantes:

A.D. = amine de départ

A.S. = amine saturée

A.A. = amine acétylénique

A.E. = amine cis éthylénique

(ΔpK_H)₁ = différence de pK_H entre A.D. et A.S.

(ΔpK_H)₂ = " " " A.S. et A.E.

(ΔpK_H)₃ = " " " A.S. et A.A.

%Méthanol	30	40	50	60	70	80	90
A.D.	10,54	10,38	10,22	10,07	9,91	9,76	9,60
A.S.	10,43	10,31	10,19	10,07	9,96	9,84	9,72
A.E.	9,88	9,78	9,67	9,56	9,46	9,35	9,24
A.A.	8,67	8,56	8,46	8,36	8,26	8,16	8,06
$(\Delta pK_H)_1$	+ 0,11	+ 0,07	+ 0,03	0	-0,05	-0,08	-0,12
$(\Delta pK_H)_2$	0,55	0,53	0,52	0,51	0,50	0,49	0,48
$(\Delta pK_H)_3$	1,76	1,76	1,73	1,71	1,70	1,68	1,66

- TABLEAU VII: série de la n butylamine -

%Méthanol	30	40	50	60	70	80	90
A.D.			4,47	4,38	4,28	4,18	4,08
A.S.			4,42	4,32	4,21	4,11	4,01
A.E.			4,23	4,11	3,98	3,86	3,74
A.A.			3,29	3,14	2,99	2,85	2,70
$(\Delta pK_H)_1$			0,06	0,06	0,07	0,07	0,07
$(\Delta pK_H)_2$			0,19	0,21	0,23	0,25	0,27
$(\Delta pK_H)_3$			1,13	1,18	1,22	1,26	1,31

- TABLEAU VIII: série de l'aniline -

%Méthanol	30	40	50	60	70	80	90
A.D.	8,36	8,29	8,21	8,14	8,06	8	7,92
A.S.	7,14	7,05	6,97	6,88	6,80	6,71	6,62
A.E.	6,71	6,62	6,53	6,44	6,35	6,26	6,17
A.A.	5,45	5,36	5,27	5,18	5,09	5	4,92
(ΔpK_H) ₁	1,22	1,24	1,24	1,256	1,24	1,29	1,30
(ΔpK_H) ₂	0,43	0,43	0,44	0,44	0,45	0,45	0,45
(ΔpK_H) ₃	1,69	1,69	1,70	1,70	1,71	1,71	1,70

- TABLEAU IX : série de la morpholine -

%Méthanol	30	40	50	60	70	80	90
A.D.		10,78	10,60	10,45	10,29	10,14	9,98
A.S.		9,64	9,50	9,35	9,21	9,07	8,92
A.E.		9,04	8,90	8,77	8,63	8,49	8,35
A.A.		7,67	7,55	7,42	7,30	7,17	7,05
(ΔpK_H) ₁		1,14	1,14	1,10	1,09	1,07	1,06
(ΔpK_H) ₂		0,60	0,60	0,58	0,58	0,58	0,57
(ΔpK_H) ₃		1,97	1,95	1,92	1,91	1,90	1,87

- TABLEAU X : série de la pipéridine -

%Méthanol	30	40	50	60	70	80	90
A.D.	11,10	10,90	10,72	10,53	10,34	10,16	9,97
A.S.	10,12	9,93	9,74	9,56	9,37	9,18	9
A.A.	8,28	8,10	7,93	7,76	7,58	7,42	7,24
(ΔpK_H) ₁	0,98	0,97	0,98	0,97	0,97	0,98	0,97
(ΔpK_H) ₂	1,84	1,83	1,81	1,80	1,79	1,76	1,76

- TABLEAU XI : série de la pyrrolidine -

Dans la série de la n butylamine on remarque que l'amine secondaire saturée a un pK_H constamment voisin de celui de la n butylamine alors que normalement on aurait pu s'attendre à une basicité plus forte. Ceci est dû à la présence du noyau benzénique dans l'une des chaînes hydrocarbonées, dont l'effet-I est encore sensible au niveau de l'atome d'azote, malgré son éloignement de ce dernier. Globalement le radical portant le noyau benzénique a un effet inductif sensiblement nul, puisqu'il n'y a pas de modification sensible de la basicité quand on passe de la n butylamine à la N-n butyl N-(phényl-4) butylamine.

La même remarque peut être faite si l'on considère la série de l'aniline (Tableau VIII).

Pour cette série, les pK_H sont anormalement faibles. Ceci est un fait bien connu, dû à la conjugaison entre le noyau benzénique et le doublet libre de l'azote, celui-ci étant alors moins disponible.

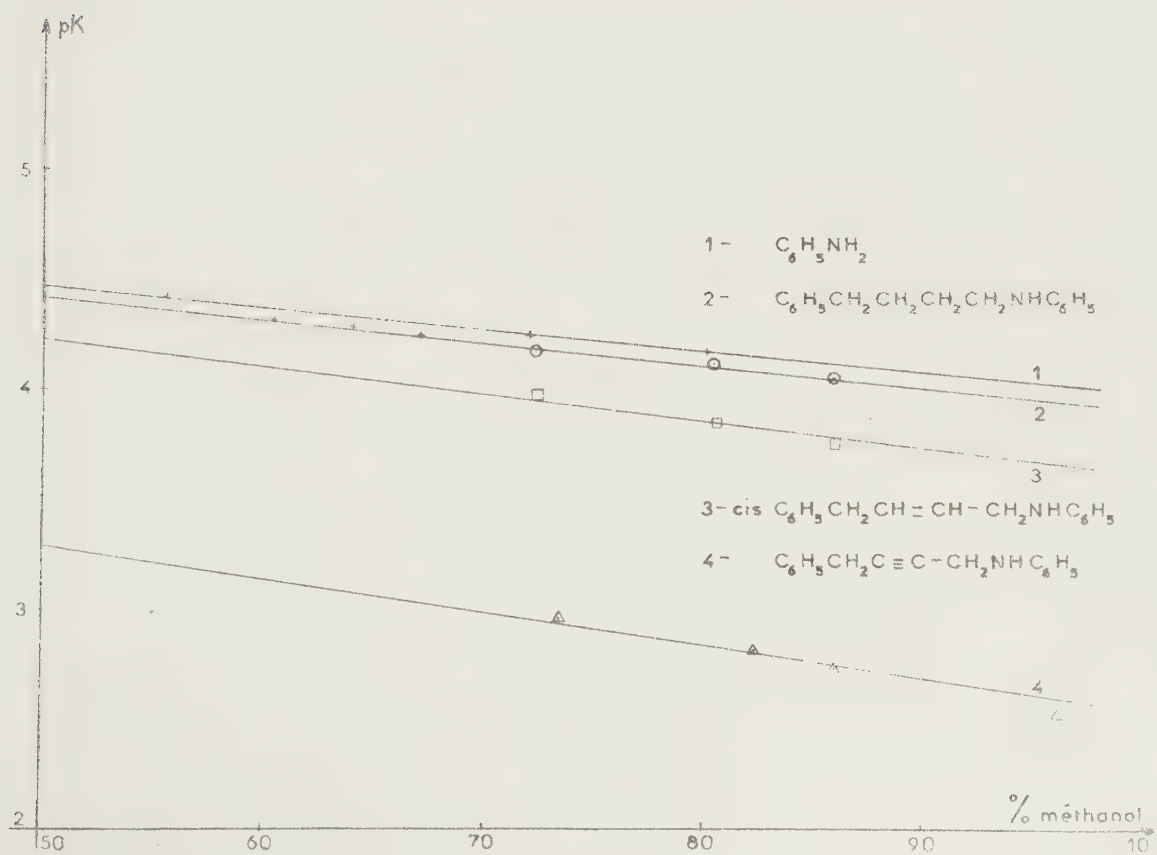
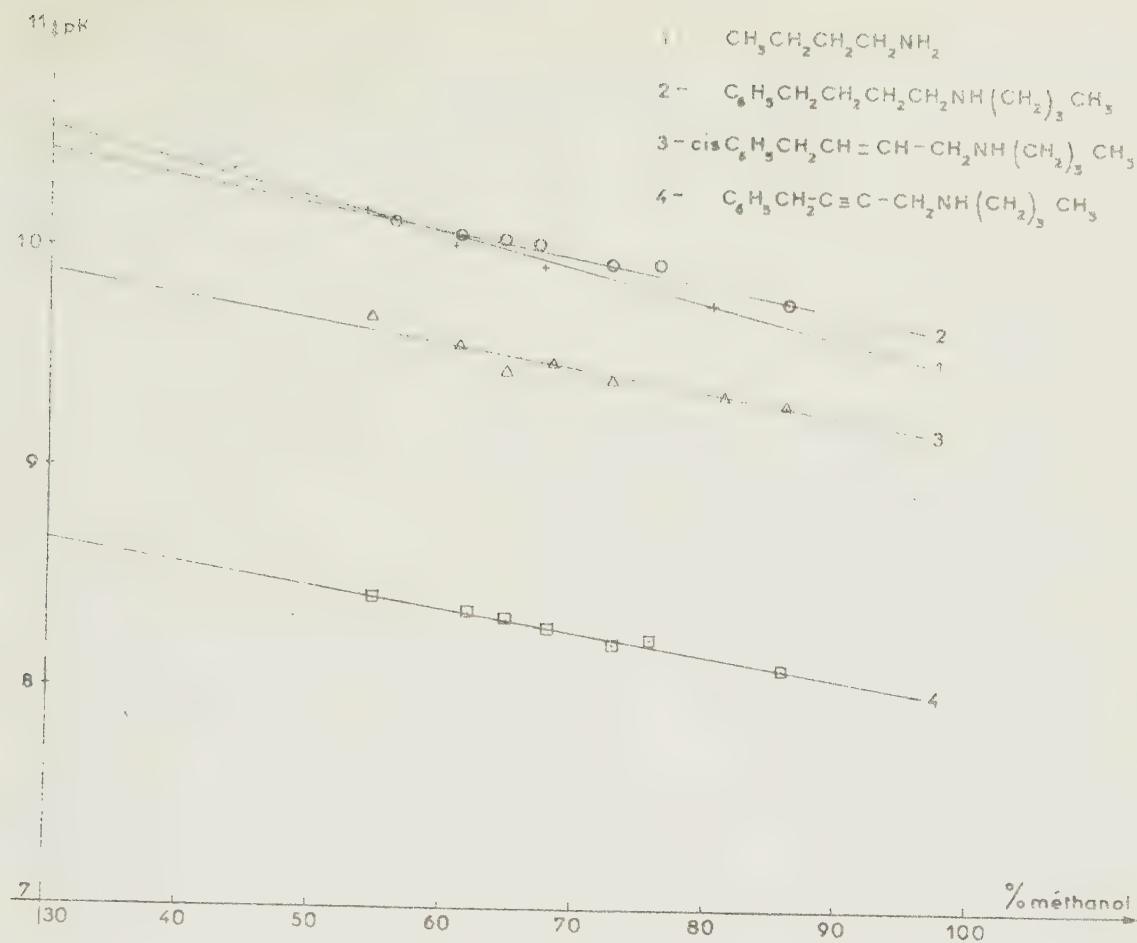
Les amines tertiaires saturées, dans les séries de la morpholine de la pipéridine et de la pyrrolidine ont normalement une basicité plus faible que les amines secondaires dont elles sont issues. L'abaissement de la basicité (ΔpK_H)₁, est de l'ordre de 0,97 à 1,25 unité de pK.

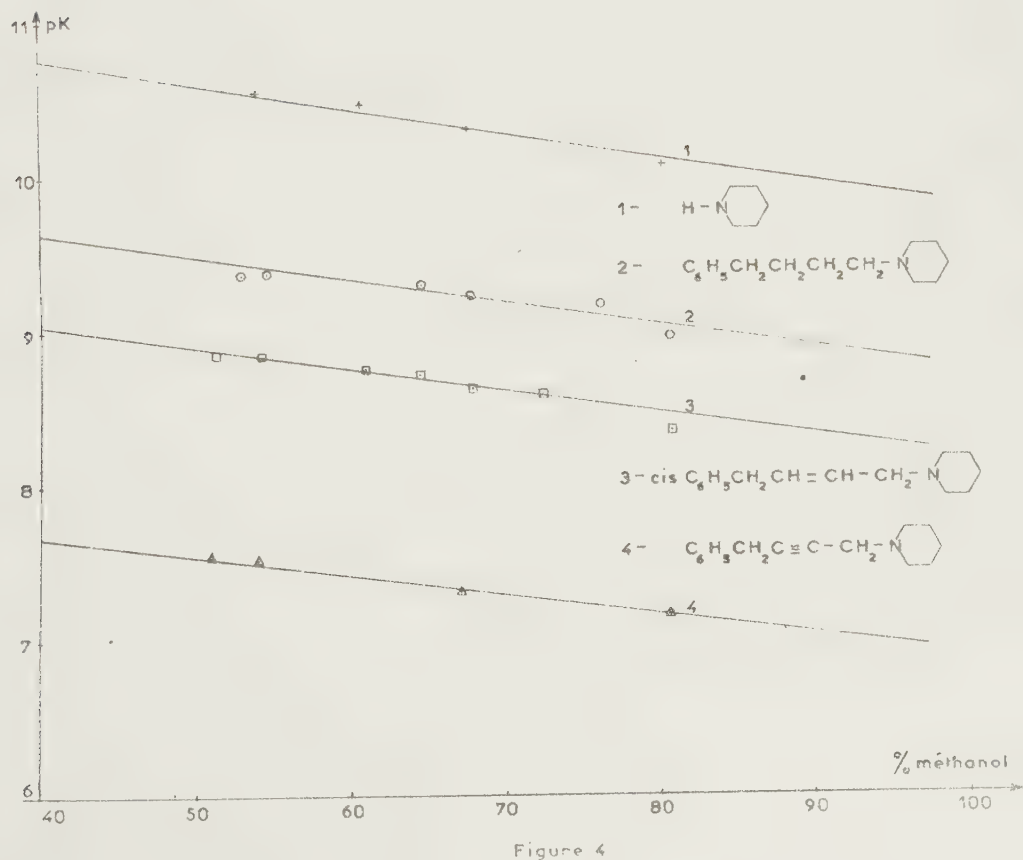
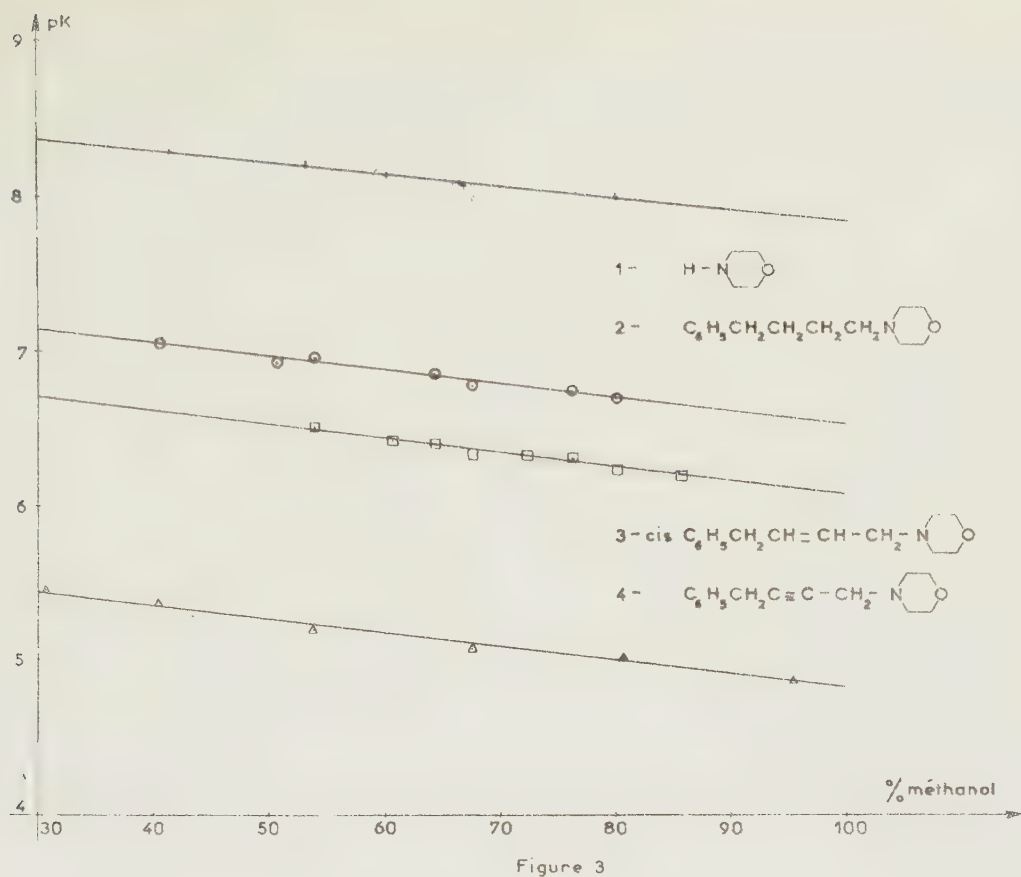
L'introduction d'une double liaison dans la chaîne hydrocarbonnée en α de l'atome d'azote, a pour effet une diminution du pK_H assez sensible par rapport à l'amine saturée correspondante.

(ΔpK_H)₂ est de l'ordre de 0,45 à 0,58 unité de pK.

Une triple liaison, en position α par rapport à l'atome d'azote, a un effet encore plus sensible sur le pK_H des amines. Par rapport aux amines saturées correspondantes, les amines acétyléniques présentent une diminution de pK_H (ΔpK_H)₃ de l'ordre de 1,7 à 1,9 unité de pK.

Nous constatons enfin que l'influence d'une liaison multiple, en α de l'atome d'azote, est moins sensible dans la série de l'aniline puisque la double liaison diminue la basicité de 0,25 unité de pK et la triple liaison diminue la basicité en moyenne de 1,2 unité de pK, ceci par rapport à l'amine saturée correspondante.





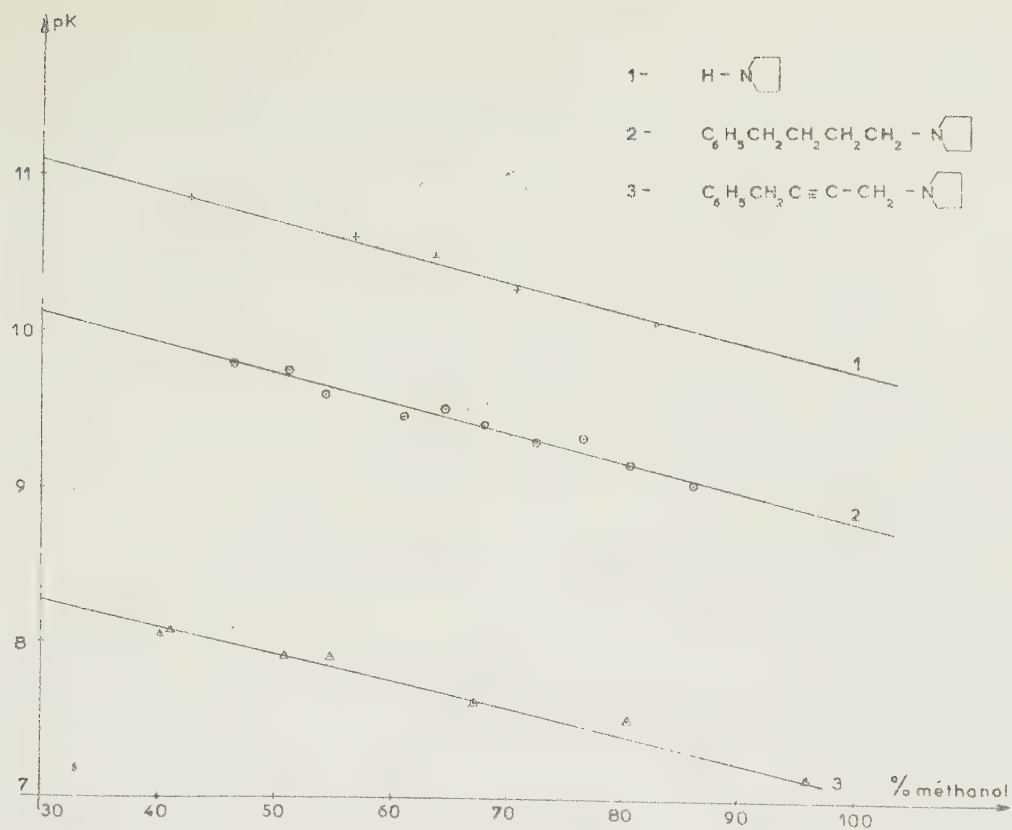


Figure 5

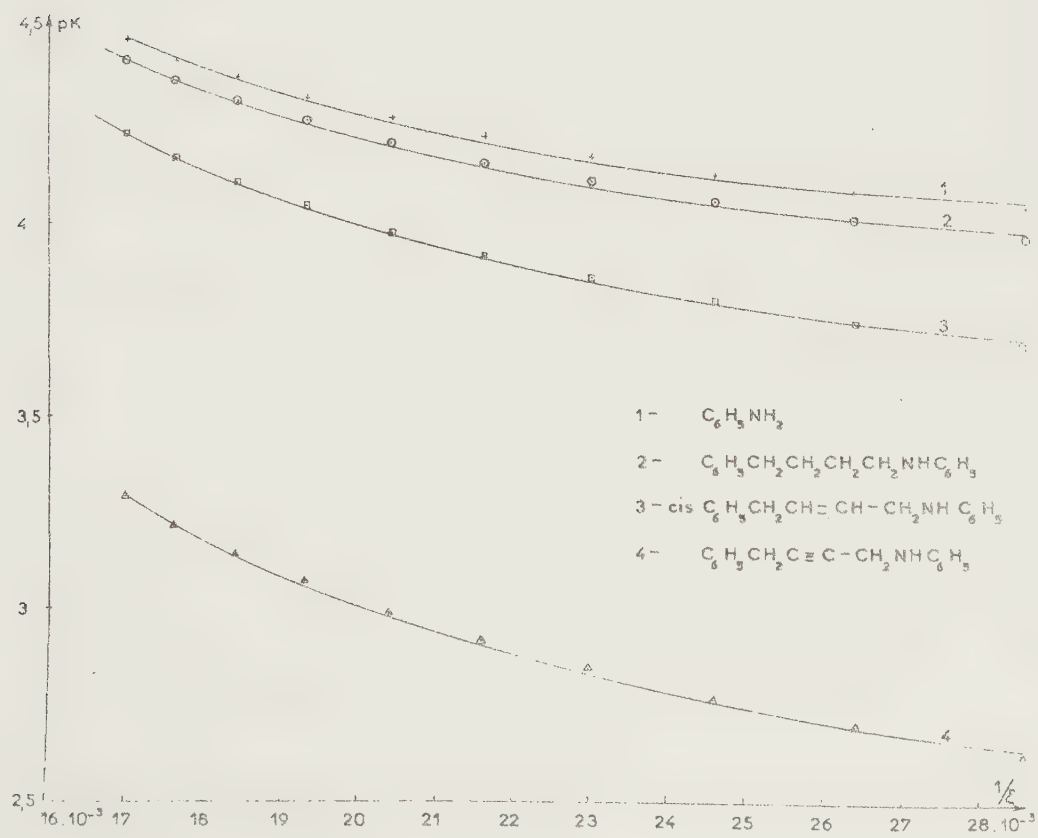


Figure 6

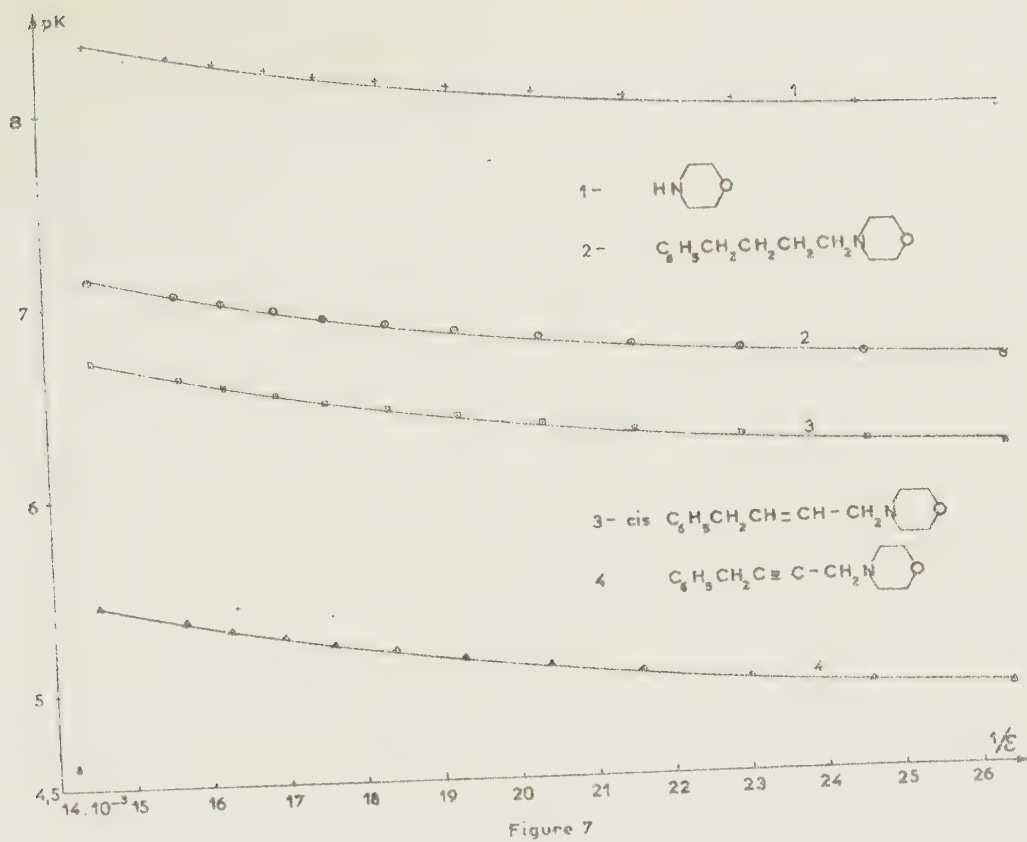


Figure 7

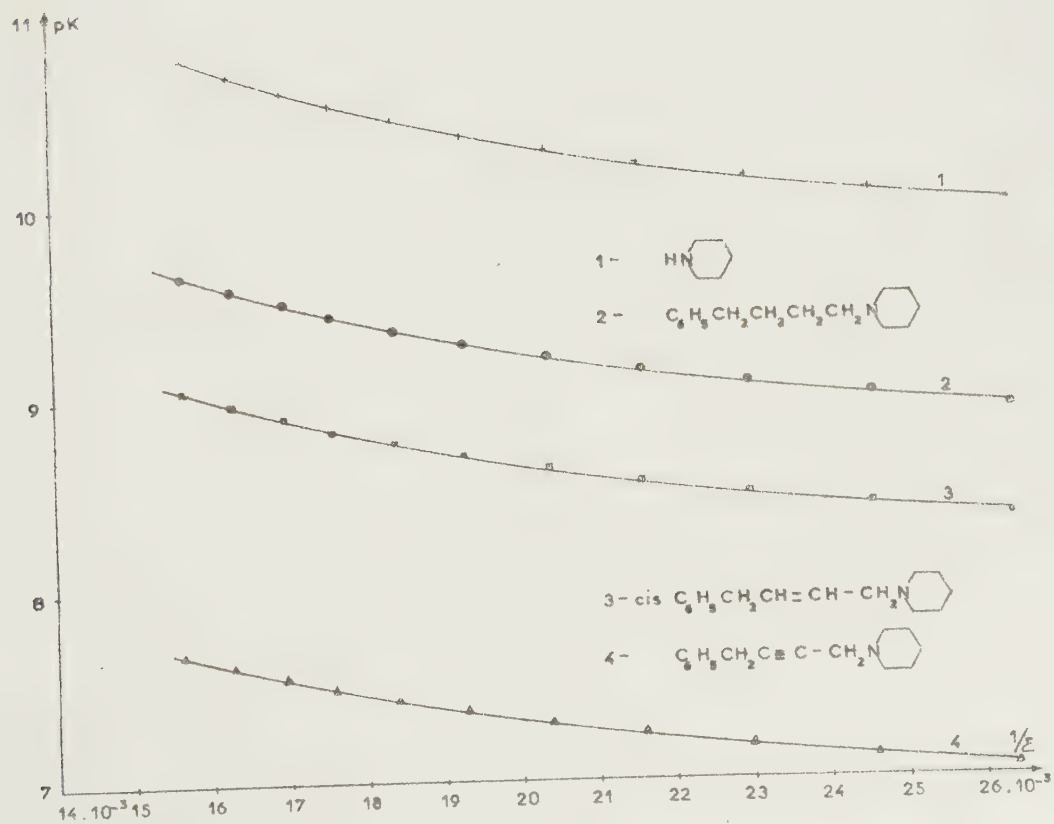


Figure 8

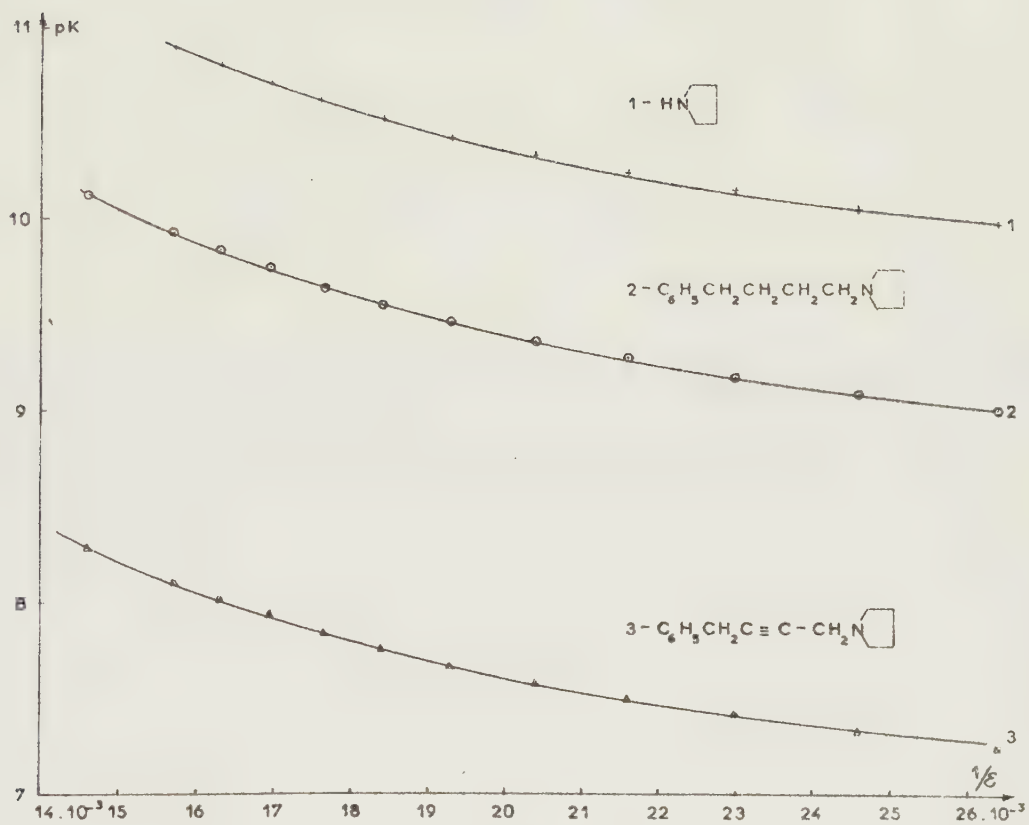


Figure 9

- C I N Q U I E M E P A R T I E -

UTILISATION DE BROMURES PRIMAIRES α -ACÉTYLENIQUES DU TYPE

$R-C \equiv C-CH_2Br$ DANS LA RÉACTION DE REFORMATSKY

- C H A P I T R E I -

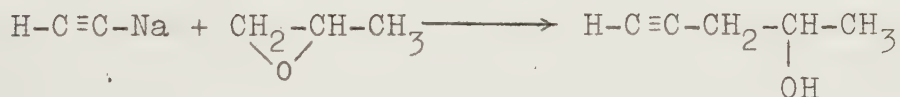
Préparation d'alcools secondaires et tertiaires β - acétyléniques par condensation du bromo-1 phényl-4 butyne-2 sur des aldéhydes et des cétones en présence de zinc.

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Les alcools β -acétyléniques peuvent être préparés par action de l'oxyde d'éthylène sur les acétylures de sodium ou de lithium dans l'ammoniac liquide (307)(308)(309).



Un excès modéré (25 %) d'oxyde d'éthylène favorise la réaction. Les oxydes d'éthylène substitués réagissent de la même façon (310).



Quand la substitution de l'oxyde d'éthylène augmente, le rendement de la réaction diminue rapidement.

On utilise encore pour préparer ces alcools β - acétyléniques les réactifs de Grignard propargyliques, ou bien un halogénure de propargyle en présence de zinc (réaction de Réformatsky), que l'on condense sur des dérivés carbonylés. Le bromure de propargyle magnésium a été ainsi utilisé (317). Les auteurs ne signalent pas la présence de l'isomère allénique dans le produit de la réaction.

Le bromure de propargyle lui-même a été condensé doucement en présence de zinc, dans un solvant inerte, avec une grande variété de composés carbonylés saturés ou insaturés (311)(312)(313)(314)(315)(316).

On peut utiliser le dérivé cuivrique de l'acétylacétate d'éthyle comme catalyseur (314).

La réaction a été très développée avec des halogénures propargy-
liques substitués, tels que $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ et $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{C} \equiv \text{C}$
ou vinylogues comme $\text{HC} \equiv \text{C}-\text{CH}=\underset{\text{Br}}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}=\text{CH}-\text{R}$ (312) (318).

PETROV et KAPLAN (319), qui condensent le bromo-1 butyne-2 sur la cyclohexanone et l'acétophénone, signalent la présence de l'isomère allénique dans le produit de la réaction, mais ne donnent pas de mécanisme permettant d'expliquer cette isomérisation allénique partielle.

B. PARTIE THEORIQUE

La réaction de Réformatsky classique consiste à faire réagir, en présence de zinc, un ester α -halogéné avec un aldéhyde ou une cétone (320). Cette réaction de condensation conduit aux β -hydroxyesters et permet l'obtention des esters insaturés correspondants.

Il est admis aujourd'hui qu'il y a formation primaire de l'organo-zincique correspondant à l'ester halogéné, qui réagit ensuite sur le composé carbonylé selon un processus identique à un organomagnésien. On peut d'ailleurs substituer le magnésium au zinc dans la réaction de Réformatsky.

La formation de l'organozincique est liée à la réactivité de l'halogénure. Dans le cas considéré, la mobilité de l'atome d'halogène est accrue par la présence en α d'un groupement carbéthoxy.

On pouvait penser qu'un composé possédant un atome d'halogène suffisamment mobile conduirait à une réaction analogue.

C'est effectivement le cas des bromures du type allylique et des bromures du type propargylique, ces derniers ayant donné lieu à de nombreux travaux.

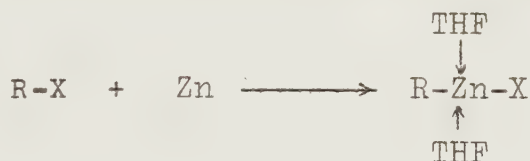
La présence de la triple liaison en α de l'atome de brome confère à celui-ci une mobilité suffisante pour permettre la formation primaire de l'organozincique.

Depuis leur découverte en 1954, les organozinciques issus des bromures α non saturés ont reçu de nombreuses applications, non seulement en synthèse par condensation des composés carbonylés, mais également dans l'élaboration des mécanismes réactionnels relatifs aux transpositions allylique et propargylique (321) à (340).

Ces organométalliques sont d'accès très facile, par simple réaction du bromure sur le métal dans le tétrahydrofurane (T.H.F.).

La substitution du zinc au magnésium se traduit généralement par une diminution de la réaction de Würtz au profit de celle de Grignard (323) (324)(326)(327)(328)(340).

Ces organozinciques sont solvatés suivant le schéma (334):

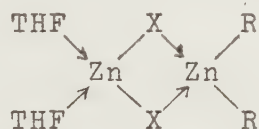


Cette réaction rend compte de la stoechiométrie du phénomène.

A la lumière de recherches récentes (341) on est en droit de mettre en doute l'existence des molécules $\text{R} - \text{Zn} - \text{X}$ à l'état solvaté.

Certains auteurs pensent que les organomagnésiens sont sous la forme $\text{R} - \text{Mg} - \text{R}$. On peut supposer que les organozinciques sont une forme analogue, des dialcoylzincs solvatés $\text{R} - \text{Zn} - \text{R}$, associés ou non avec l'halogénure de zinc ZnX_2 .

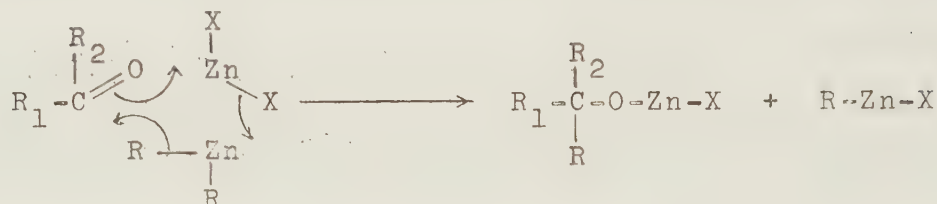
Une structure analogue à celle proposée par HAMELIN (342) pour les organomagnésiens conduit à admettre la structure suivante :



D'autres auteurs admettent l'équilibre $2\text{RZnX} \rightleftharpoons \text{RZnR} + \text{ZnX}_2$

Ce problème complexe de structure n'ayant pas fait l'objet de nos travaux, nous admettons l'existence de l'organozincique soit sous la forme $\text{R} - \text{Zn} - \text{R}$ en présence de ZnX_2 , soit sous la forme $\text{R} - \text{Zn} - \text{X}$,

pouvant alors réagir suivant le schéma simple.



R-Zn-X réagissant ensuite pour son propre compte sur le dérivé carbonyle

La préparation d'alcools acétyléniques par cette méthode, à partir de bromures primaires α -acétyléniques, conduit à l'alcool recherché, mais généralement dans le cas de composés acétyléniques disubstitués, la spectrographie infra-rouge permet de déceler la présence d'un alcool isomère allénique en faible proportion.

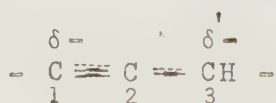
On doit admettre une transposition, qui peut avoir lieu soit dans le stade primaire de la réaction au moment de la formation de l'organo-zincique, soit dans le second stade de la réaction pendant la condensation.

De nombreux auteurs (321) à (340) ont étudié le mécanisme d'une telle réaction.

Nous rappellerons à ce sujet la théorie de PREVOST (328) et GAUDEMAR (332) expliquant la genèse des organozinciques solvatés à partir des halogénures propargyliques.

Une des phases finales de la formation d'un organométallique solvaté est la réunion des particules R^- et Me^+X , Me étant un métal bivalent

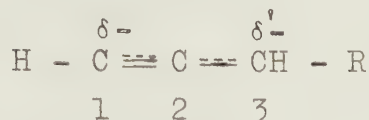
Si R^- est un carbanion mésomère, il va y avoir concurrence entre la différence des charges portées par les carbones extrêmes du système mésomère et l'encombrement stérique autour de ces mêmes carbones. En série propargylique, le carbanion mésomère



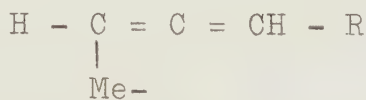
présente des charges nettement différentes : $\delta - > \delta' -$

Il en résulte que polarité et encombrement stérique vont soit concourir soit s'opposer à la fixation du métal sur un pôle déterminé.

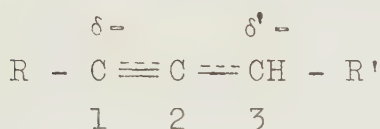
- Si le carbanion est de la forme



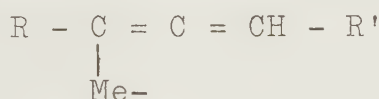
(c'est le cas du bromure de propargyle où $\text{R} = \text{H}$) tous les facteurs jouent dans le sens d'une fixation du métal sur le carbone 1, pour conduire à la structure allénique.



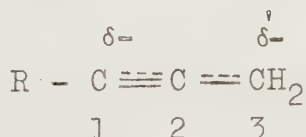
- Si le carbanion intermédiaire est de la forme



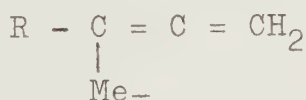
l'encombrement stérique étant comparable autour des atomes de carbone 1 et 3 seule la polarité intervient pour conférer à l'organométallique la structure allénique.



- Enfin si seul le carbone 1 est substitué, le carbanion



montre que la polarité et encombrement stérique s'opposent. On doit alors obtenir le mélange



(I)

et

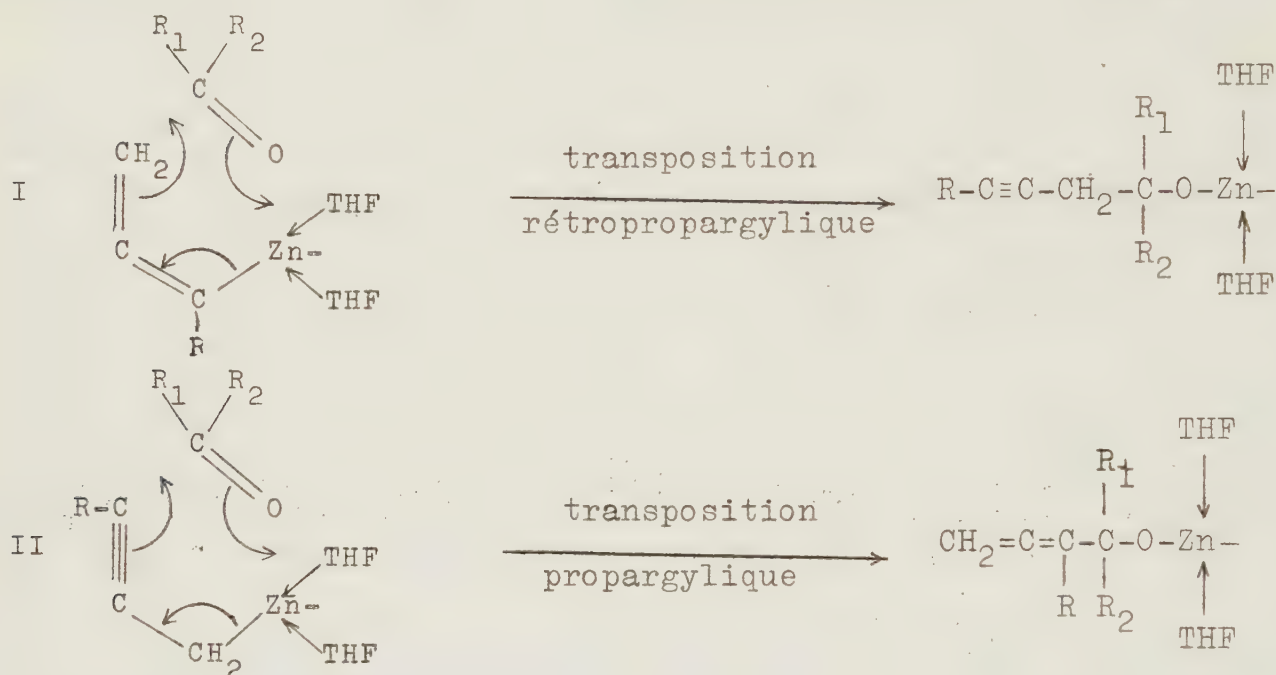


(II)

les proportions des formes I et II étant fonction de l'encombrement stérique du radical R et de son effet inductif.

Lors de la condensation avec le dérivé carbonylé, le zincique et la cétone formeraient un complexe de transition qui évoluerait vers l'alcoolate par un transfert électronique circulaire.

Un tel retournement fait que la forme I du zincique conduit à l'alcool acétylénique et la forme II à l'alcool allénique.



La disposition des carbones alléniques du système I ou acétylénique du système II peut surprendre, mais il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'un système à électrons partiellement délocalisés, et dans de tels systèmes la linéarité des ensembles

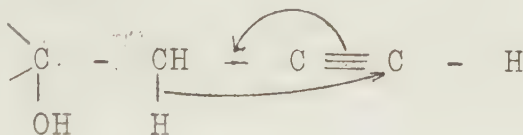


n'est plus conservée.

On peut remarquer que dans le cas du zincique obtenu à partir du bromure de propargyle, sa structure étant essentiellement allénique, le mécanisme par transfert électronique circulaire conduit exclusivement à l'alcool acétylénique.

Cependant certains auteurs, et notamment PREVOST (343), notent la présence de l'isomère allénique dans le produit de condensation d'une cétone avec le zincique du bromure de propargyle dans certaines conditions, notamment après chauffage à reflux en présence de l'halogénure de zinc Zn Br_2 .

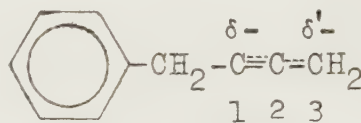
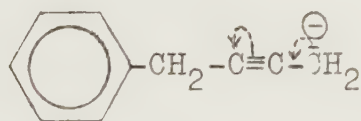
Dans ce cas l'isomérisation serait due à une migration d'un atome d'hydrogène, postérieure à la condensation.



et non à une transposition rétropropargylique seulement partielle au moment même de cette condensation (344).

Nos travaux ont porté sur l'utilisation du bromo-1 phényl-4 butyne-2 dans la réaction de Réformatsky.

Dans ce cas le carbanion mésomère peut s'écrire:



Le noyau benzénique est suffisamment éloigné du carbone 1 pour que l'effet de son encombrement stérique soit peu sensible. D'autre part, du fait du pouvoir attracteur du noyau benzénique vis-à-vis des électrons, la charge δ^- est bien supérieure à la charge δ'^- .

Il résulte de ces deux remarques que l'organozincique obtenu à partir du bromo-1 phényl-4 butyne-2 est presque exclusivement constitué de la forme allénique I, et par condensation avec un composé carbonyle on obtient presque exclusivement l'alcool acétylénique recherché.

Ceci est d'ailleurs confirmé par l'examen de nos produits en spectrographie infra-rouge, par laquelle nous décelons la présence de l'isomère allénique sous forme de traces ou en très faible quantité.

Nous avons réalisé la condensation du bromo-1 phényl-4 butyne-2 sur des aldéhydes et des cétones, les produits désirés étant obtenus généralement avec de bons rendements.

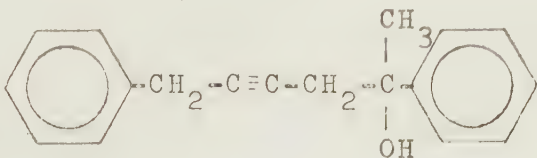
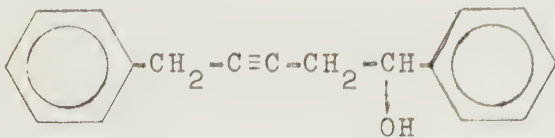
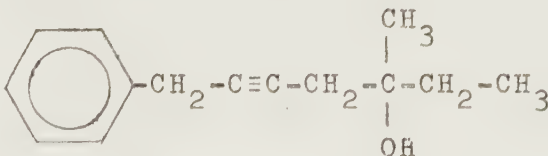
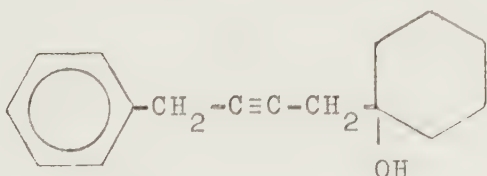
Nos résultats sont rassemblés dans les Tableaux I et II.

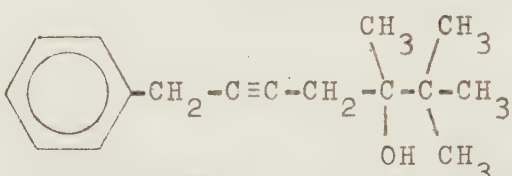
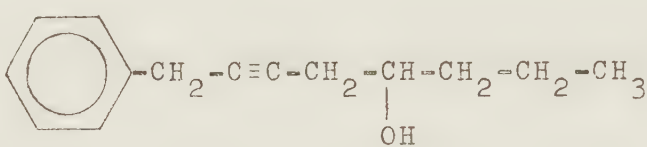
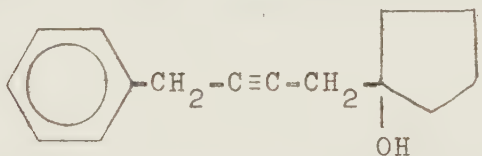
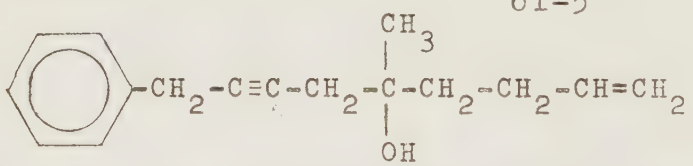
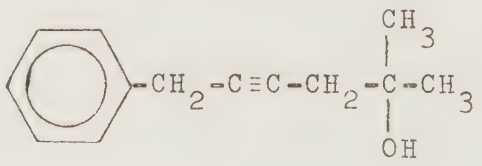
Les composés marqués d'un astérisque, obtenus respectivement à partir de la triméthyl-1,1,1 propanone-2, du butanal, de la cyclopentanone, de l'hexenal one-5 et de la propanone, bien que redistillés plusieurs fois, n'ont pu être purifiés suffisamment pour obtenir une analyse correcte. L'erreur sur le pourcentage en carbone est de l'ordre de 1,5 à 2,5 %.

Dans chacun de ces cas le produit obtenu est presque exclusivement constitué par l'alcool recherché, confirmé par le spectre IR.

Pour le composé obtenu à partir de la cyclopentanone, le spectre IR et le spectre RMN confirment la structure attendue.

Dans l'exposé de nos résultats, nous préciserons uniquement le point d'ébullition de ces composés, en plus de leur formule et de leur nom.

PRODUIT DE DEPART	PRODUIT ISOLE	FORMULE BRUTE	RENDF MENT
acétophénone	diphényl-2,6 hexyne-4 ol-2 	$C_{18}H_{18}O$	60 %
benzaldéhyde	diphényl-1,5 pentyne-3 ol-1 	$C_{17}H_{16}O$	66 %
butanone-2	phényl-7 méthyl-3 heptyne-5 ol-3 	$C_{14}H_{18}O$	57 %
cyclohexanone	(phényl-4 butyne-2)yl-1 cyclohexanol 	$C_{16}H_{20}O$	72 %

PRODUIT DE DEPART	PRODUIT ISOLE	FORMULE BRUTE	RENDE- MENT
triméthyl-1,1,1 propanone-2	phényl-7 triméthyl-2,2,3 heptyne-5 ol-3 *	 $C_{16}H_{22}O$	21,8 %
butanal	phényl-1 octyne-2 ol-5 *	 $C_{14}H_{18}O$	73,5 %
cyclopentanone	(phényl-4 butyne-2)yl-1 cyclopentanol *	 $C_{15}H_{18}O$	37,5 %
hexène-1 one-5	phényl-1 méthyl-5 ène-8 nonyne-2 ol-5 *	 $C_{16}H_{20}O$	55 %
propanone	phényl-6 méthyl-2 hexyne-4 ol-2 *	 $C_{15}H_{16}O$	40 %

C. PARTIE EXPERIMENTALE

MODE OPERATOIRE GENERAL.

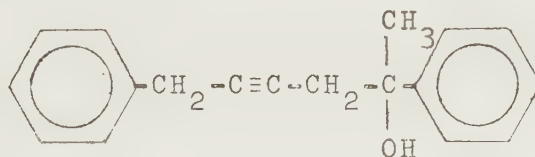
Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant ascendant surmonté d'un tube desséchant à chlorure de calcium, d'une boule à brome de 250 ml et d'une agitation centrale, on place 20 g. de zinc en poudre et 20 ml de tétrahydrofurane (THF) anhydre. On porte le THF à reflux. On ajoute alors par la boule à brome, goutte à goutte, une solution de 0,1 mole de bromure et 0,15 mole de cétone ou d'aldéhyde dans 80 ml de THF anhydre, de façon à maintenir un léger reflux du milieu réactionnel. On ajoute en plusieurs fois 1 g. de chlorure mercurique, quand la réaction semble se calmer. On porte à reflux pendant deux heures.

Après refroidissement du milieu réactionnel et décantation du zinc, on verse la solution dans 300 ml d'acide sulfurique dilué froid. On décante la couche organique supérieure, et on extrait la couche aqueuse trois fois avec 100 ml d'éther. Les couches organiques réunies sont lavées plusieurs fois avec leur volume d'eau. Après séchage de la solution étherée sur carbonate de potassium, on distille l'éther et le THF à pression ordinaire, puis à pression réduite le produit organique recherché.

RESULTATS.

diphényl-2,6 hexyne-4 ol-2

$C_{18}H_{18}O$



A partir de 21 g. (0,1 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 18 g. (0,15 mole) d'acétophénone, on recueille 15 g. de diphényl-2,6 hexyne-4 ol-2.

Rendement: 60 %.

Liquide jaune très visqueux. $Eb_{0,3} = 161-165^\circ$ $Eb_{0,8} = 173-176^\circ$

$Eb_1 = 178-182^\circ$

$n_D^{24} = 1,5816$ $d_{25}^{25} = 1,085$ $d_4^{25} = 1,081$

Analyse: $C_{18}H_{18}O$; Calc. % : C 86,36 H 7,25

Tr : 85,96 7,11

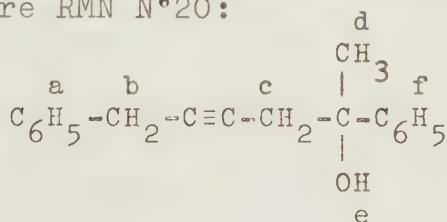
Spectre IR :

effectué sur le produit pur

vers 3500 cm^{-1} large bande intense du groupement OH

1950 cm^{-1} : faible bande C = C = C

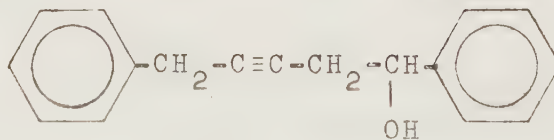
La structure du composé est confirmée par le spectre de RMN, qui ne permet cependant pas de déceler la présence de l'isomère allénique.
Spectre RMN N°20:



Protons	δ (p.p.m.)	Nombre
a) f)	7,16	10
b)	3,38	2
c)	2	2
d)	1,38	3
e)	2,84	1

diphényl-1,5 pentyne-3 ol-1

$C_{17}H_{16}O$



A partir de 42 g. (0,2 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 32 g. (0,3 mole) de benzaldéhyde, on recueille 31 g. de diphényl-1,5 pentyne-3 ol-1.

Rendement: 66 %

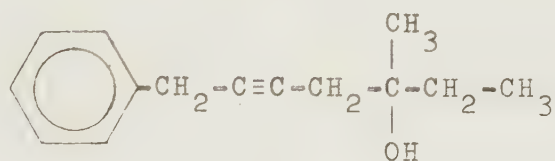
Liquide jaune $Eb_{0,3-0,4} = 159-164^{\circ}$ $Eb_{1,5-2} = 179-184^{\circ}$

$n_D^{24} = 1,5898$ $d_{25}^{25} = 1,085$ $d_4^{25} = 1,082$

Analyse: $C_{17}H_{16}O$; Calc. % : C 86,40 H 6,83
TR : 86,17 7,03

Spectre IR: vers 3400 cm^{-1} : large bande intense du OH
 1950 cm^{-1} : C = C = C faible bande

phényl-7 méthyl-3 heptyne-5 ol-3 $C_{14}H_{18}O$



A partir de 21 g. (0,1 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 11 g. (0,15 mole) de butanone-2 on recueille 11,5 g. de phényl-7 méthyl-3 heptyne-5 ol-3.

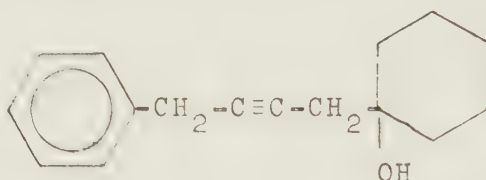
Rendement: 57 %

Liquide jaune. $Eb_{0,1-0,2} = 115-119^{\circ}$ $Eb_{0,5} = 125-128^{\circ}$

$n_D^{24} = 1,5312$ $d_{25}^{25} = 0,994$ $d_4^{25} = 0,991$

Analyse: $C_{14}H_{18}O$; Calc. %: C 83,12 H 8,97
Tr : 82,64 8,82

Sepctre IR: vers 3400 cm^{-1} : OH large bande intense
 1950 cm^{-1} : C = C = C faible bande

(phényl-4 butyne-2)yl-1 cyclohexanol $C_{16}H_{20}O$ 

A partir de 21 g. (0,1 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 15 g. (0,15 mole) de cyclohexanone, on recueille 16,5 g. de (phényl-4 butyne-2)yl-1 cyclohexanol.

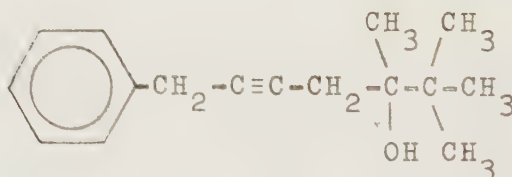
Rendement: 72 %

Liquide jaune pâle $Eb_{0,1-0,2} = 140-145^{\circ}$ $Eb_{0,5} = 149-153^{\circ}$

$n_D^{26} = 1,5482$ $d_{25}^{25} = 1,039$ $d_4^{25} = 1,036$

Analyse: $C_{16}H_{20}O$; Calc. %: C 84,16 H 8,83
Tr : 84,11 8,96

Spectre IR : 3400-3430 cm^{-1} : OH large bande intense
1945 cm^{-1} : C = C = C bande moyenne

phényl-7 triméthyl-2,2,3 heptyne-5 ol-3 $C_{16}H_{22}O$ *

A partir de 21 g. (0,1 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 20 g. (0,2 mole) de triméthyl-1,1,1 propanone-2 on recueille 5 g. d'un produit contenant presque exclusivement du phényl-7 triméthyl-2,2,3 heptyne-5 ol-3.

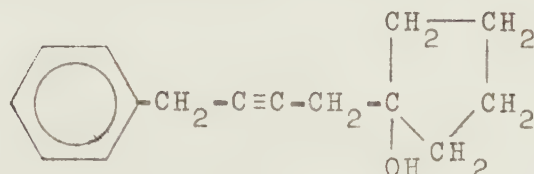
Rendement: 21,8 %.

Liquide jaune $Eb_{0,2} = 127-130^{\circ}$ $Eb_{0,5} = 134-137^{\circ}$

Spectre IR: vers 3450 cm^{-1} : OH large bande intense
 1950 cm^{-1} : $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ faible bande

(phényl-4 butyne-2) yl-1 cyclopentanol *

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$



A partir de 42 g (0,2 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 26 g (0,3 mole) de cyclopentanone, on recueille 16 g d'un produit contenant presque exclusivement du (phényl-4 butyne-2)yl-1 cyclopentanol.

Rendement: 37,5 %

Liquide jaune. $\text{Eb}_{0,08} = 127-128^\circ$ $\text{Eb}_{0,5} = 150^\circ$ $\text{Eb}_2 = 161-165^\circ$

Spectre IR : effectué sur le produit pur.

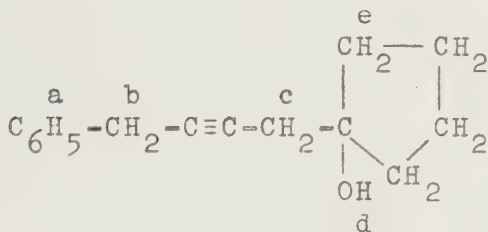
vers 3400 cm^{-1} : OH large bande intense

2230 et 2280 cm^{-1} : $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2 bandes très faibles

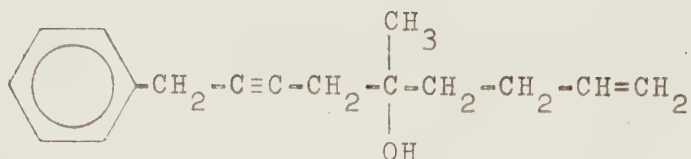
1945 cm^{-1} : $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ faible bande

La structure du composé, d'après le spectre de RMN, semble bien être celle du produit recherché.

Spectre RMN N°21 : ne permet pas de déceler la présence de l'isomère allénique.



Protons	δ (ppm)	nombre
a	7,2	5
b	3,48	2
c	2,40	2
d	2,8	2
e	1,66	2

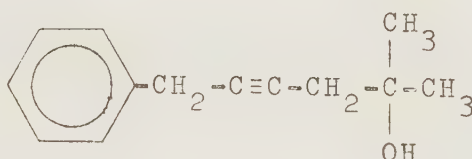
phényl-1 méthyl-5 nonène-3 yne-2 ol-5 * $C_{16}H_{20}O$ 

A partir de 21 g (0,1 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 14,7 g (0,15 mole) d'hexène-1 one-5, on recueille 8 g d'un produit contenant presque exclusivement du phényl-1 méthyl-5 nonène-8 yne-2 ol-5.

Rendement: 35 %

Liquide jaune pâle $Eb_1 = 149-153^\circ$ $Eb_{1,5} = 153-157^\circ$

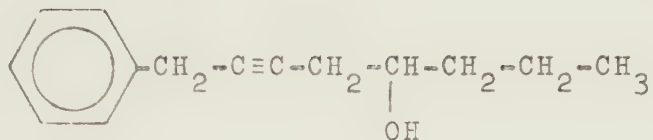
Spectre IR: $3400-3450\text{ cm}^{-1}$: OH large bande très intense
 1950 cm^{-1} : C = C = C bande allénique

phényl-6 méthyl-2 hexyne-4 ol-2 * $C_{13}H_{16}O$ 

A partir de 42 g (0,2 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 18 g (0,3 mole) de propanone, on recueille 15 g d'un produit contenant presque exclusivement du phényl-6 méthyl-2 hexyne-4 ol-2.

Rendement: 40 %

Liquide jaune. $Eb_{0,2} = 105-106^\circ$ $Eb_{0,5} = 109-110^\circ$ Spectre IR: vers 3400 cm^{-1} : OH large bande très intense 2230 et 2290 cm^{-1} : $-C\equiv C$ 2 bandes très faibles 1950 cm^{-1} : C = C = C bande moyenne

phényl-1 octyne-2 ol-5 *

A partir de 21 g (0,1 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 11 g (0,15 mole) de butanal, on recueille 14 g d'un produit contenant presque exclusivement du phényl-1 octyne-2 ol-5.

Rendement: 73,5 %

Liquide jaune $Eb_{0,2-0,3} = 125-128^{\circ}$ $Eb_{0,5} = 130-134^{\circ}$

Spectre IR: vers 3400 cm^{-1} : OH large bande très intense
 1953 cm^{-1} : C = C = C bande moyenne

- C H A P I T R E I I -

Préparation d'acétals β -acétyléniques par action
d'un bromure primaire α -acétylénique sur l'orthoformiate d'éthyle en présence de zinc.

A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Les acétals et les aldéhydes β -acétyléniques sont des composés beaucoup moins étudiés que leurs correspondants α -acétyléniques. Les aldéhydes β -acétyléniques notamment s'énolisent facilement et sont très instables.

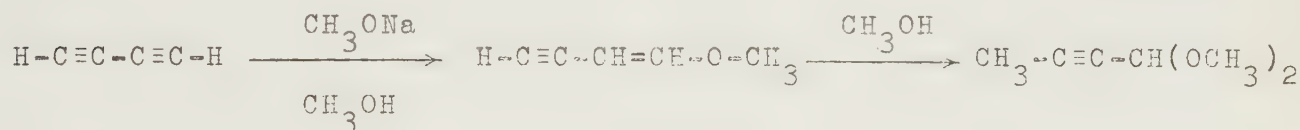
Ces composés, à ce jour, ont été préparés par plusieurs méthodes.

1°- A partir des éthers d'énols des aldéhydes β -acétyléniques ou éthoxyénynes.



Ces éthoxyénynes se préparent assez facilement à partir des acétals α -acétyléniques, dont nous allons voir rapidement les méthodes de préparation.

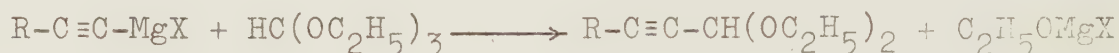
L'addition lente du méthanol sur le diacétylène en présence de méthylate de sodium conduit au diméthylacétal de l'aldéhyde tétroléique (345) en passant par l'intermédiaire du méthoxy-1 butène-1 yne-3.



Le diéthylacétal de l'aldéhyde propargylique, lui-même obtenu par oxydation ménagée de l'alcool propargylique par le mélange sulfochromique, peut être préparé soit directement, soit par déshy-

drobromination du dibromo-2,3 propionaldéhyde acétal (346). Cet acétal donne un organomagnésien qui réagit avec les dérivés carbonylés (346)(347) pour donner les acétals correspondants.

Les homologues de l'acétal de l'aldéhyde propargylique sont préparés par action du magnésien d'un acétylénique vrai sur l'orthoformiate d'éthyle, avec de hauts rendements (348) à (356).



De tels acétals sont également préparés par ZAKHARKIN (357) avec d'excellents rendements (40-70 %) par action du chloro-1 diéthoxy-3,3 propyne-1 sur un organomagnésien.

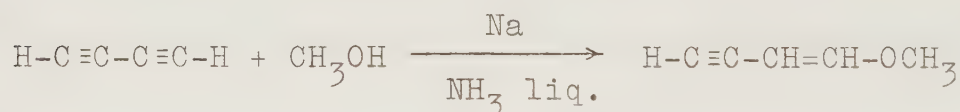


VIGUIER (358) le premier a préparé l'étheroxyde d'énol correspondant au β -butynal, l'éthoxy-1 butène-1 yne-3, en faisant réagir la potasse fondue vers 180° sur le diéthoxy-1,1 butyne-2.



L'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué donne un produit aldéhydique, probablement $H-C\equiv C-CH_2CHO$ très instable.

HERBERTZ (359) prépare le méthoxy-1 butène-1 yne-3 en additionnant l'alcool méthylique sur une triple liaison activée par conjugaison avec une autre triple liaison.



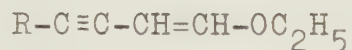
Le méthoxy-butényne ainsi préparé donne un dérivé sodé qui permet, par action des halogénures d'alcoyles, de préparer trois homologues.



avec $R = CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7-$

L'hydrolyse par H_2SO_4 dilué de ces éthoxyénynes (359)(360) conduit aux aldéhydes correspondants qui se résignent presque instantanément.

DURAND (361) a repris dernièrement la méthode mise au point par VIGUIER (358) pour préparer deux éthoxyénynes avec un rendement de l'ordre de 35 %.

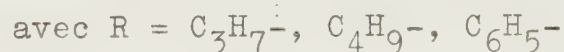


Cet auteur propose le mécanisme suivant pour la réaction considérée:

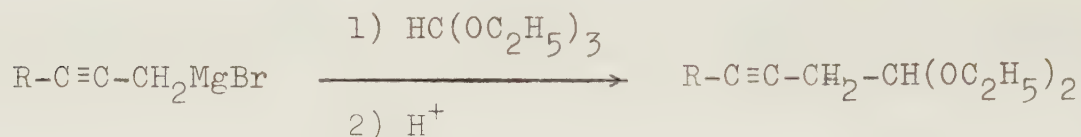


L'élimination d'une molécule d'alcool est accompagnée d'une prototropie et d'un déplacement de la triple liaison vers l'intérieur de la chaîne.

2°- DURAND (361) prépare des acétals β -acétyléniques par action du dérivé lithié d'un acétylénique vrai sur le bromacétal dans le dioxanne avec des rendements de l'ordre de 30 à 40 %.



3°- Signalons enfin la possibilité de préparer de tels acétals par action du dérivé magnésien de bromures acétyléniques du type $R - C \equiv C - CH_2 - Br$ sur l'orthoformiate d'éthyle.



En utilisant la réaction de Réformatsky modifiée TSCHITSCHIBABIN (362) prépare le diéthylacétal du formylacétate d'éthyle et de l' α -formylpropionate d'éthyle, à partir de l'ester α bromé correspondant et de l'orthoformiate d'éthyle en présence de zinc (rendement 40-60 %). SHDANOWITSCH (363) étend cette réaction à l' α -bromoisobutyrate d'éthyle.

Plus récemment DENO (364) a généralisé cette réaction à huit esters α bromés, avec des rendements de 45 à 60 %, et signale qu'il n'a pas isolé les acétals correspondants à l' α, α -dibromoadipate et au bromo-malonate. Les aldéhydes n'ont pas été isolés, l'auteur faisant l'hydrolyse acide des acétals en présence de dinitro-2,4 phénylhydrazine.

Nous avons pensé appliquer cette méthode à nos bromures primaires α -acétyléniques, qui possèdent un atome de brome particulièrement mobile.

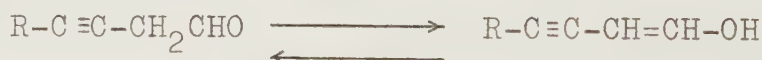
Nous avons effectivement obtenu les acétals β -acétyléniques correspondants à partir du bromo-1 propyne-2, du bromo-1 phényl-4 butyne-2, du bromo-1 octyne-2 et du bromo-1 méthyl-5 hexyne-2, avec des rendements de l'ordre de 40 % à partir des trois derniers composés.

Les spectres infrarouge des acétals indiquent la présence d'une structure allénique, en faible proportion.

Sauf dans le cas du bromo-1 phényl-4 butyne-2, nous n'avons pas isolé les aldéhydes correspondants, l'hydrolyse acide des acétals ayant été faite en présence de dinitro-2,4 phénylhydrazine.

Le traitement de l'acétal obtenu à partir du bromo-1 phényl-4 butyne-2 par l'acide sulfurique dilué chaud (365) nous a conduit à un produit solide jaune, qui donne un dérivé cuivrique vert cristallin par action d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre et une coloration rouge très intense par addition d'une solution de chlorure ferrique.

Ces deux caractéristiques ont été signalées par DURAND (356) comme des propriétés générales des aldéhydes β -acétyléniques, fortement énolisés:



L'équilibre entre les formes aldéhydique et énolique a été mis en évidence dans le cas du diméthyl-2,5 hexyne-3 al qui donne une semicarbazone et un phényluréthane (366).

Le diéthoxy-1,1 butyne-3 que nous avons obtenu à partir du bromo-1 propyne-2 a été signalé deux fois:

- WIEMANN (367), traitant le diéthoxy-1,1 dibromo-2,3 butane par la potasse aqueuse à chaud signale l'obtention, en même temps que le diéthoxy-1,1 butyne-2 produit normal de la réaction, du diéthoxy-1,1 butyne-3 probablement contaminé par le diéthoxy-1,1 butadiène-2,3.

- DURAND (356) par action de l'acétylure de lithium sur le bromacétal, signale la présence du diéthoxy-1,1 butyne-3 qu'il n'a pu isoler convenablement.

Produit de départ	Produit isolé	Formule brute	Rendement
bromo-1 propyne-2	diéthoxy-1,1 butyne-3 $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	27 %
bromo-1 phényl-4 butyne-2	diéthoxy-1,1 phényl-5 pentyne-3 $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$	39,5 %
bromo-1 octyne-2	diéthoxy-1,1 nonyne-3 $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$	36 %
bromo-1 méthyl-5 hexyne-2	diéthoxy-1,1 méthyl-6 heptyne-3 $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	41 %

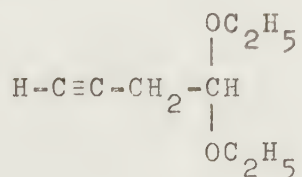
B. PARTIE EXPERIMENTALE

MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant ascendant prolongé d'un tube desséchant à chlorure de calcium, d'une boule à brome de 250 ml et d'une agitation centrale, on place 80 g de zinc en poudre 50 ml de THF anhydre et 100 mg de dérivé cuivrique de l'acétylacétate d'éthyle. On porte le THF à reflux. On ajoute alors goutte à goutte une solution de 0,2 mole de bromure acétylénique et 0,3 mole d'orthoformiate d'éthyle dans 200 ml de THF anhydre, de façon à maintenir le milieu réactionnel au voisinage du reflux. On ajoute en plusieurs fois 1 g de chlorure mercurique, quand la réaction semble se calmer. On porte à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement du milieu réactionnel et décantation du zinc, on verse la solution dans 300 ml d'eau glacée et 200 ml d'éther. On ajoute la quantité d'acide acétique juste nécessaire pour amener la solution aqueuse à un pH très légèrement acide. On décante la couche organique supérieure et la phase aqueuse est extraite trois fois avec 100 ml d'éther. Les couches organiques réunies sont lavées une fois à l'eau, une fois avec une solution à 5 % de carbonate acide de sodium, puis deux fois à l'eau, et séchées sur sulfate de sodium. On distille l'éther et le THF à pression ordinaire, puis à pression réduite le produit organique recherché.

RESULTATS.

diéthoxy-1,1 butyne-3



A partir de 48 g (0,4 mole) de bromo-1 propyne-2 et de 90 g (0,6 mole) d'orthoformiate d'éthyle, on recueille 15 g de diéthoxy-1,1 butyne-3.

Rendement: 27 %.

Liquide incolore, qui jaunit légèrement à l'air.

Eb_{17} : 65-70°.

Littérature (367): $Eb_{760} = 156-8^{\circ}C$ $n_D^{19} = 1,4303$

$n_D^{20} = 1,4340$

Spectre IR : 3270 cm^{-1} }
 2240 cm^{-1} } : $HC\equiv C-$ bandes de forte intensité
 1950 cm^{-1} : $C = C = C$ bande de très faible intensité
 1040 cm^{-1} }
 1140 cm^{-1} } : $-CH(OC_2H_5)_2$ bandes de forte intensité

butyne-3 al

C_4H_4O

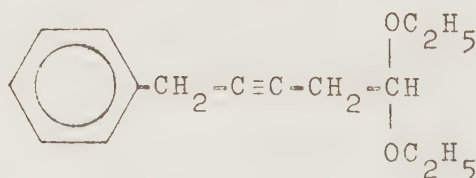


Cet aldéhyde n'a pas été isolé, nous avons réalisé l'hydrolyse du diéthoxy-1,1 butyne-3 par H_2SO_4 dilué en présence de dinitro-2,4 phénylhydrazine.

dinitro-2,4
phénylhydrazone: { cristaux jaunes orangés $F = 130^{\circ}$ (alcool-acétate d'éthyle)
 Analyse: $C_{10}H_8O_4N_4$; Calc. %: C 48,39 H 3,25 N 22,22
 Tr 48,54 3,41 22,22

diéthoxy-1,1 phényl-5 pentyne-3

$C_{15}H_{20}O_2$



A partir de 42 g (0,2 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 45 g (0,3 mole) d'orthoformiate d'éthyle, on recueille 18 g de diéthoxy-1,1, phényl-5 pentyne-3.

Rendement: 39,5 %

Liquide incolore $E_{b_{0.3}} = 92-94^\circ$

$$n_D^{2I} = 1,5109 \quad d_{25}^{25} = 0,975 \quad d_4^{25} = 0,972$$

Analyse: $C_{15}H_{20}O_2$; Calc. %:	C	77,55	H	8,68
	Tr	:	77,86	8,61

Spectre IR N°9: réalisé sur le produit pur.

1950 cm^{-1} : C = C = C bande d'intensité faible

$$\left. \begin{array}{l} 1050 \text{ cm}^{-1} \\ 1130 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} : -\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \quad \text{bandes de forte intensité}$$

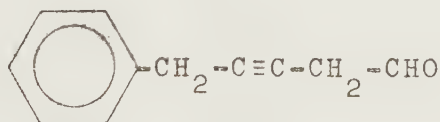
dinitro-2,4 phénylhydrazone

préparée en traitant l'acétal par H_2SO_4 dilué en solution alcoolique en présence de dinitro-2,4 phénylhydrazine.

Cristaux jaunes pâles $F = 139^{\circ}$ (alcool)

Analyse: $C_{17}H_{14}O_4N_4$; Calc. %: C 60,35 H 4,17 N 16,56
Tr : 60,22 4,26 16,74

phényl-5 pentyne-3 al



Le traitement du diéthoxy-1,1 phényl-5 pentyne-3 par l'acide sulfurique dilué chaud nous a conduit à un composé solide, le phényl-5 pentyne-3 al.

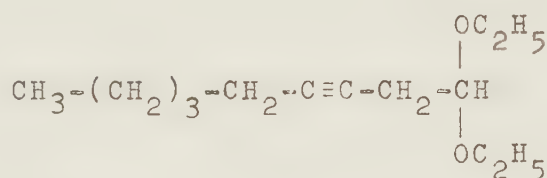
Ce produit solide donne une coloration rouge intense avec une solution de chlorure ferrique, et un dérivé cuivrique vert cristallin avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre.

Ces deux propriétés nous conduisent à admettre pour cet aldéhyde l'existence d'un équilibre entre la forme aldéhydique et la forme énolique. C'est d'ailleurs un caractère commun aux aldéhydes β -acétyléniques.

Nous avons obtenu à partir de ce produit une dinitro-2,4 phénylhydrazone identique à celle préparée à partir du diéthoxy-1,1 phényl-5 pentyne-3.

diéthoxy-1,1 nonyne-3

$C_{13}H_{24}O_2$



A partir de 57 g (0,3 mole) de bromo-1 octyne-2 et de 75 g (0,5 mole) d'orthoformiate d'éthyle, on recueille 23 g de diéthoxy-1,1 nonyne-3.

Rendement: 36 %.

Liquide incolore

$Eb_{18} = 112-116^\circ$

$n_D^{25} = 1,4468$

$d_{25}^{25} = 0,863$

$d_4^{25} = 0,861$

Analyse: $C_{13}H_{24}O_2$; Calc. %: C 73,58 H 11,39

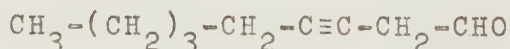
Tr : 73,32 11,50

Spectre IR : 1950 cm^{-1} : C = C = C bande moyenne

1050 cm^{-1} }
1150 cm^{-1} } - $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ fortes bandes

Nonyne-3 al

$C_9H_{14}O$

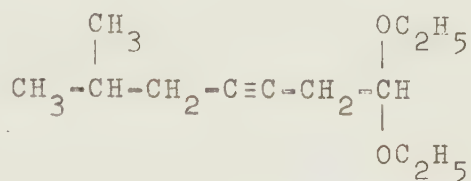
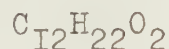


Cet aldéhyde n'a pas été isolé, nous avons réalisé l'hydrolyse du diéthoxy-1,1 nonyne-3 par H_2SO_4 dilué en présence de dinitro-2,4 phénylhydrazine.

dinitro-2,4 phénylhydrazone

cristaux rouges F = 124° (alcool)

Analyse: $C_{15}H_{18}O_4N_4$; Calc. % : C 56,59 H 5,70
 Tr 56,57 5,70

diéthoxy-1,1 méthyl-6 heptyne-3

A partir de 44 g (0,25 mole) de bromo-1 méthyl-5 hexyne-2 et 60 g (0,4 mole) d'orthoformiate d'éthyle, on recueille 20,5 g de diéthoxy-1,1 méthyl-6 heptyne-3.

Rendement: 41 %

Liquide incolore: Eb₁₄ = 87-91°

$n_D^{25} = 1,4428$ $d_{25}^{25} = 0,871$ $d_4^{25} = 0,869$

Analyse: $C_{12}H_{22}O_2$; Calc. %: C 72,68 H 11,18
 Tr : 72,61 10,93

S I X I E M E P A R T I E

ALCOYLATION PAR DES HALOGENURES PRIMAIRES

α -ACETYLENIQUES DE COMPOSES A METHYLENE ACTIF

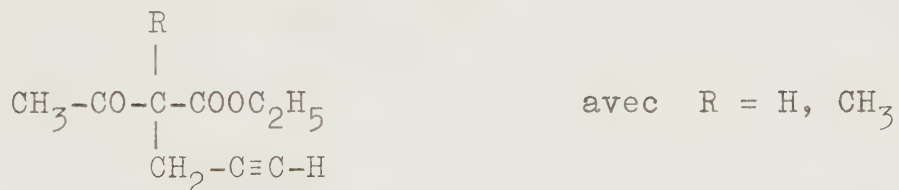
- C H A P I T R E I -

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

L'alcoylation des composés β -dicarbonylés par les halogénures propargyliques est une réaction particulièrement intéressante, car elle permet d'introduire dans une molécule organique une triple liaison en γ des groupements "carbonyle".

Les halogénures primaires α -acétyléniques, ou halogénures de propargyles, n'ont été condensés qu'un petit nombre de fois sur de tels composés.

Le premier terme de la série, le chlorure de propargyle, n'a été utilisé qu'en 1950 par PREVOST et GAUDEMAR (368) qui préparent des acétylacétates propargylés



puis en 1954 par COLONGE et GELIN (369) pour la même réaction, avec $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Ces derniers auteurs ont également synthétisé les esters propargyliques (370)



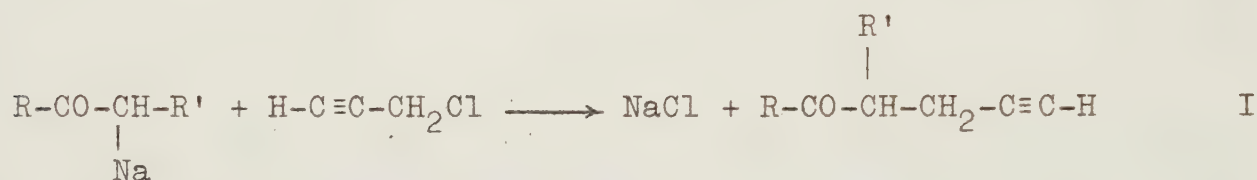
Ces derniers esters ($R=H, CH_3$) avaient été synthétisés d'une façon indirecte par PERKIN et SIMONSEN (371).

Plus récemment DAUBEN et Mc FARLAND (372) condensèrent le bromure de propargyle sur la carbétoxy-2 cyclohexanone. Le bromure de propargyle a également été condensé sur la cyclohexanedione (373) et sur l'acétylacétone (374).

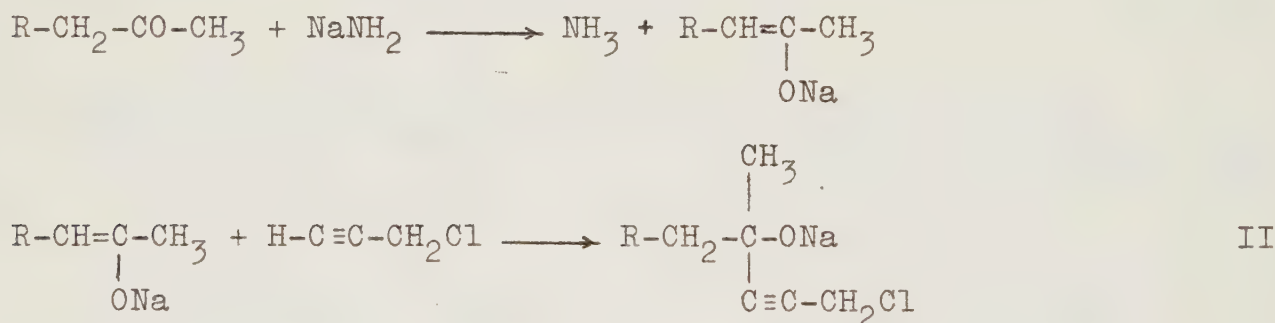
Enfin HABLOT (375) a condensé le bromure de propargyle sur la cyclohexanedione-1,3, la pentane dioxe-2,4 et la carbéthoxy-2 cyclopentanone.

Dans un domaine voisin, à savoir l'alcoylation de cétones sodées, R.GELIN (376) a utilisé le chlorure de propargyle.

Normalement il doit y avoir condensation par l'atome de chlore (376) suivant la réaction:



Le chlorure de propargyle réagit également par son groupement éthyne (378):



A 0° c'est la réaction II qui se produit avec la plus grande vitesse, conduisant à des dialcoyl γ -chloropropynyl carbinols.

L'utilisation des autres halogénures de la série propargylique a fait l'objet de travaux moins nombreux encore.

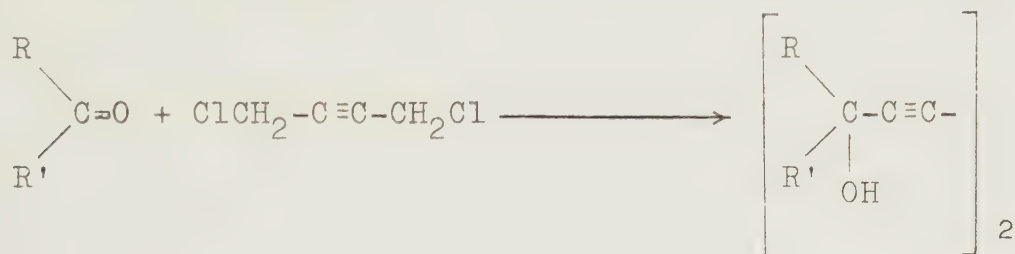
SCHECHTER et LA FORGE (379)(380), HARPER et ses collaborateurs (381), condensent le chloro-1 butyne-2 sur l'acétylacétate d'éthyle sodé, puis décarboxylant l'ester d'acide β -cétonique ainsi préparé obtiennent l'heptyne-5 one-2.

SCHULTE, MLEINEK et SCHAR (382), SCHULTE et REISS (383) condensent le bromo-1 butyne-2 et le bromo-1 phényl-3 propyne-2 sur le malonate sodé pour obtenir les diesters correspondants. Dans le cas du bromo-1 phényl-3 propyne-2, les auteurs préparent le diacide malonique qu'ils décarboxylent pour obtenir l'acide γ -acétylénique correspondant.

COLONGE, DESCOTES et POILANE (384) condensent le chloro-1 butyne-2 ol-4 sur l'acétylacétate d'éthyle pour obtenir, après décarboxylation du produit de condensation, l'heptyne-2 one-6 ol-1.

COLONGE et POILANE (385) condensent le dichloro-1,4 butyne-2 sur l'acétylacétate d'éthyle, puis décarboxylant le diester dicétonique non distillable, ils obtiennent le décène-5 dione-2,9.

Ces mêmes auteurs (386), par action du dichloro-1,4 butyne-2 sur les cétones sodées, préparent des glycols diacétyléniques.

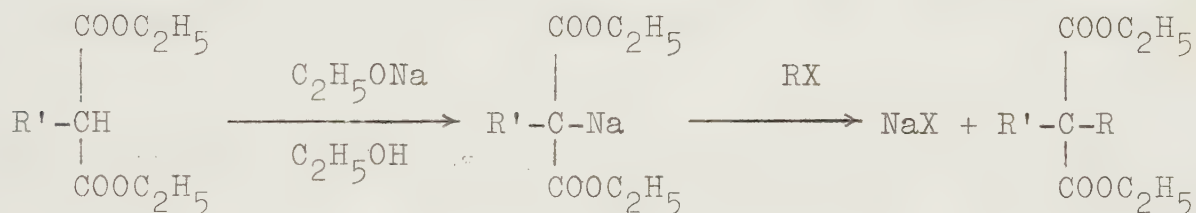


- C H A P I T R E I I -

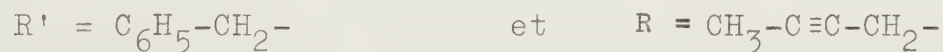
ALCOYLATION DE β -DIESTERS

A. PARTIE THEORIQUE

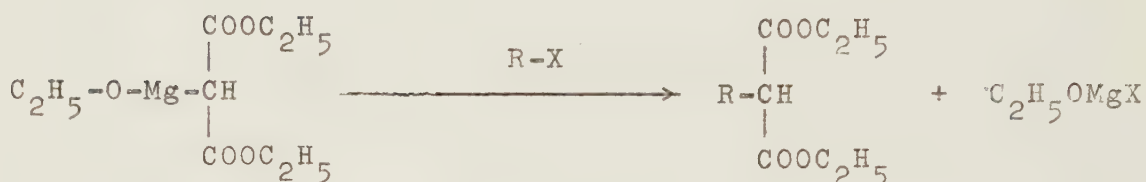
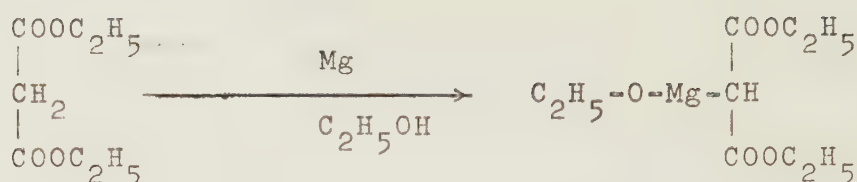
L'équation de la réaction de condensation est la suivante (370) (382)(383) :



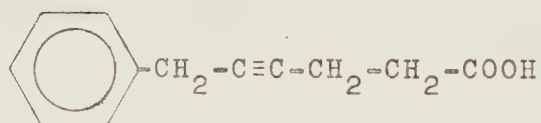
Nous avons réalisé cette condensation pour



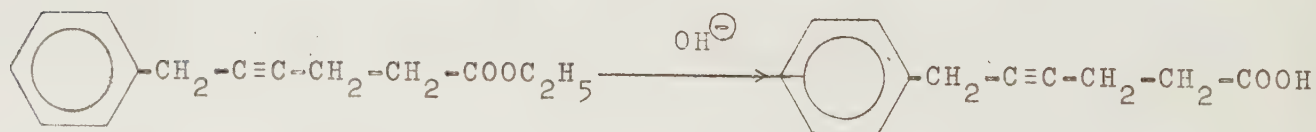
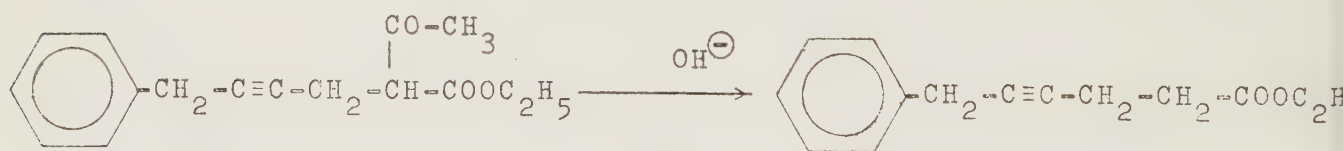
Nous avons condensé le bromo-1 butyne-2 sur le benzylmalonate d'éthyle sodé par l'éthylate de sodium, et le bromo-1 phényl-4 butyne-2 sur le dérivé éthoxymagnésien du malonate d'éthyle (387)



Le carbéthoxy-2 phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle ainsi préparé a été saponifié par la soude en milieu alcoolique. Le diacide correspondant ne cristallise pas, mais soumis à la décarboxylation il permet d'obtenir le phényl-6 hexyne-4 oïque.



Cet acide γ -acétylénique a également été obtenu par saponification du phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle, lui-même préparé à partir de la carbéthoxy-2 phényl-7 heptyne-5 one-2:

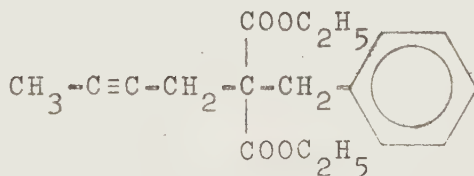
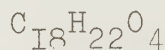


B. PARTIE EXPERIMENTALE

1°/ MODE OPERATOIRE I.

Dans un ballon de 500 ml muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une boule à brome de 250 ml, on place 200 ml d'éthanol absolu. On ajoute 4,6 g. (0,2 atome-gramme) de sodium. Quand tout le sodium est attaqué, on ajoute rapidement 52,5 g (0,21 mole) de benzylmalonate d'éthyle. On agite le milieu pendant $\frac{1}{2}$ heure, puis on ajoute 29 g (0,22 mole) de bromo-1 butyne-2. Un précipité de bromure de sodium se dépose, et on termine la réaction en chauffant à reflux pendant 2 à 3 heures. On élimine ensuite la plus grande partie de l'alcool sous pression réduite. On ajoute 500 ml d'eau légèrement acidifiée, avec une bonne agitation. Une couche organique se sépare. La couche organique est décantée, la phase aqueuse est extraite 2 fois avec 150 ml d'éther. Les couches organiques réunies sont lavées 2 fois avec leur volume d'eau, et séchées sur sulfate de sodium. On distille l'éther à pression ordinaire, puis sous pression réduite le résidu organique.

phényl-1 hexyne-4 dicarbéthoxy-2,2



A partir de 29 g (0,22 mole) de bromo-1 butyne-2 on recueille 53 g (0,171 mole) de phényl-1 hexyne-4 dicarbéthoxy-2,2.

Rendement: 86 %.

Liquide incolore très visqueux.

$Eb_1 = 154-156^\circ$

$n_D^{25} = 1,4970$

$d_{25}^{25} = 1,068$

$d_4^{25} = 1,065$

Analyse: $C_{18}H_{22}O_4$;

Calc. % : C 71,50 H 7,33

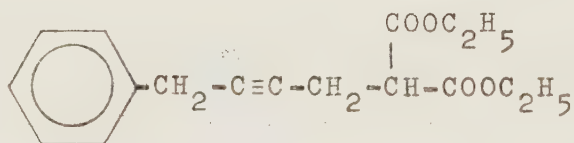
Tr : 71,15 7,30

2°/ MODE OPERATOIRE II.

Dans un ballon de 1000 ml muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une boule à brome de 250 ml on place 12,5 g (0,52 atome-gramme) de magnésium, 15 ml d'éthanol absolu et 2 ml de tétrachlorure de carbone. On additionne 30 ml d'un mélange de 200 g (1,25 mole) de malonate d'éthyle fraîchement distillé et de 200 ml d'alcool absolu. La réaction démarre presque immédiatement de façon brutale; après un léger ralentissement on ajoute progressivement le mélange malonate-alcool à une vitesse suffisante pour maintenir une réaction rapide. Quand tout le magnésium a disparu, on ajoute rapidement 0,5 mole de bromure acétylénique. On chauffe ensuite pendant 4 heures au bain marie.

Après refroidissement le mélange est hydrolysé, à 0° par de l'acide sulfurique dilué (30 ml dans 600 ml d'eau). Une couche organique se sépare. La couche organique est décantée, la couche aqueuse est extraite 2 fois à l'éther. Les solutions organiques réunies sont lavées 1 fois à l'acide sulfurique dilué, 1 fois au bicarbonate de sodium à 5 %, 2 fois à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther le résidu est soumis à la distillation sous pression réduite.

carbéthoxy-2 phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle $C_{17}H_{20}O_4$



A partir de 104,5 g (0,5 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2, on recueille 95 g (0,33 mole) de carbéthoxy-2 phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle.

Rendement: 66. %

Liquide jaune. $E_{b_{0.6}} = 166-168^\circ$

$$n_D^{25} = 1,5070 \quad d_{25}^{25} = 1,074 \quad d_4^{25} = 1,071$$

Analyse: C₁₇H₂₀O₄; Calc. %: C 70,81 H 6,99
Tr : 70,62 6,91

Spectre IR N°11: sur le produit pur

2235 cm^{-1} : $\text{C} \equiv \text{C}$ bande très faible

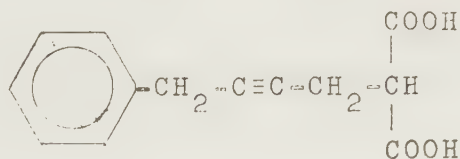
1730-1735 cm^{-1} : COOC_2H_5 bande très intense

3°/SAPONIFICATION DU CARBETHOXY-2 PHENYL-6 HEXYNE-4 OATE D'ETHYLE.

Dans un ballon de 1000 ml muni d'une agitation centrale et d'un réfrigérant ascendant, on place 400 ml d'alcool absolu. On ajoute 23 g (1 atome-gramme) de sodium, puis exactement 18 g (1 mole) d'eau après dissolution du sodium. On ajoute 108 g (0,35 mole) du diester acétylénique, puis on chauffe à reflux pendant 6 heures. On élimine ensuite la plus grande partie de l'alcool sous pression réduite. Le sel de sodium du diacide précipite. On ajoute 300 ml d'acide sulfurique dilué froid. Une couche organique se sépare. Après décantation de la couche organique on extrait la couche aqueuse 2 fois à l'éther.

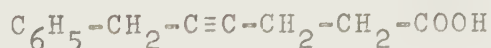
On élimine l'éther au bain marie, et le résidu organique est dissous dans une solution de carbonate de sodium à 10 %. Cette solution alcaline est extraite 2 fois à l'éther, puis acidifiée par addition d'acide chlorhydrique dilué. La solution aqueuse obtenue est extraite 3 fois à l'éther. Les couches étherées réunies sont lavées 1 fois à l'eau puis séchées sur sulfate de sodium.

On élimine l'éther au bain marie et on recueille 45 g (0,19 mole soit un rendement de 55 %) de diacide brut qui se présente sous la forme d'un produit très visqueux que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser, le phényl-6 hexyne-4 carboxy-2 oïque.



On chauffe 5 g de ce diacide brut au bain d'huile à 170-190° pendant $\frac{1}{2}$ heure, jusqu'à ce que le dégagement de CO_2 cesse. Le résidu traité par l'eau, laisse cristalliser quelques cristaux blancs, qui fondent à 70-71°.

Il s'agit du phényl-6 hexyne-4 oïque,



que nous avons préparé par ailleurs par saponification du phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle.

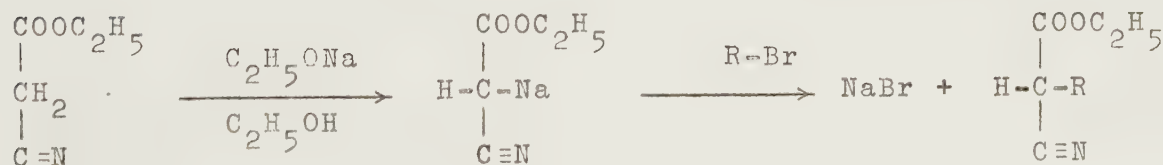
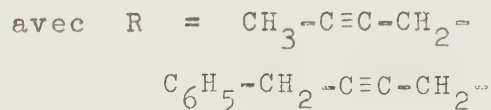
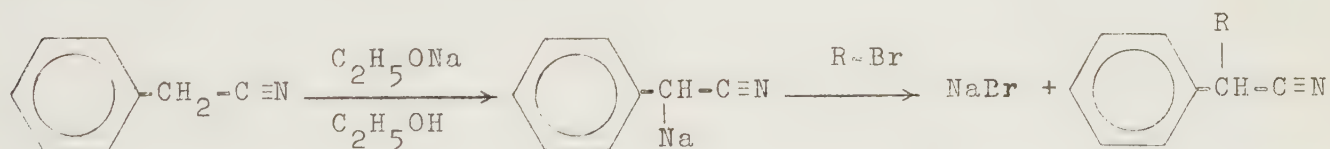
ALCOYLATION DU CYANACETATE D'ETHYLE ET DU CYANURE

DE BENZYLE

A. PARTIE THEORIQUE

Le phényl éthane nitrile, ou cyanure de benzyle, et le cyana-
cétate d'éthyle ont été alcoylés par des chaines hydrocarbonnées sa-
turées ou éthyléniques, mais pas à notre connaissance par des chaines
acétyléniques.

Nous avons condensé le bromo-1 butyne-2 et le bromo-1 phényl-4
butyne-2 sur le cyanure de benzyle et le cyanacétate d'éthyle sodé
par l'éthylate de sodium dans l'éthanol.



Halogénure	Nitrile	Produit isolé	Formule brute	Rendement
bromo-1 butyne-2	cyanure de benzyle	phényl-2 hexyne-4 nitrile 	$C_{11}H_{11}N$	40 %
bromo-1 phényl-4 butyne-2	cyanure de benzyle	diphényl-2,6 hexyne-4 nitrile 	$C_{18}H_{15}N$	23,5 %
bromo-1 phényl-4 butyne-2	cyanacétate d'éthyle	carbéthoxy-2 phényl-6 hexyne-4 nitrile 	$C_{15}H_{15}O_2N$	25,6 %

B. PARTIE EXPERIMENTALE

MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 500 ml muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une boule à brome de 250 ml, on place 200 ml d'alcool absolu. On ajoute 9,2 g (0,4 atome-gramme) de sodium. Après refroidissement de la solution alcoolique d'éthylate de sodium, on ajoute rapidement 0,42 mole du nitrile. On laisse $\frac{1}{2}$ heure à température ordinaire. Puis on additionne 0,45 mole de bromure acétylénique; il y a échauffement du milieu réactionnel et précipitation du bromure de sodium. On chauffe ensuite pendant 2 à 3 h à reflux au bain marie. On élimine la majeure partie de l'alcool sous pression réduite. Le résidu est additionné de 500 ml d'eau froide, légèrement acidifiée par de l'acide chlorhydrique. On extrait 3 fois avec 150 ml d'éther. Les couches étherées réunies sont lavées 2 fois à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. Après distillation de l'éther à pression ordinaire, le résidu est distillé sous pression réduite.

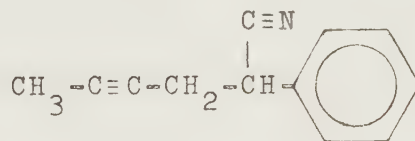
RESULTATS.

phényl-2 hexyne-4 nitrile



ou

(butyne-2)-yl cyanure de benzyle



A partir de 60 g (0,45 mole) de bromo-1 butyne-2 et 49 g (0,42 mole) de cyanure de benzyle, on recueille 27,5 g (0,162 mole) de phényl-2 hexyne-4 nitrile.

Rendement: 40 %.

Liquide incolore huileux

$Eb_{I_2} = 148-150^\circ$

$Eb_{I_8} = 161-162^\circ$

$n_D^{25} = 1,5328$

$d_{25}^{25} = 1,018$

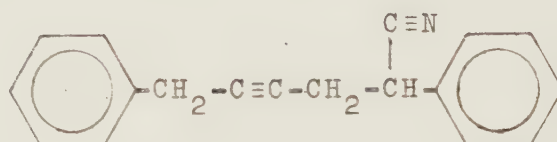
$d_4^{25} = 1,015$

Analyse: $C_{12}H_{11}N$; Calc. %: N 8,28
Tr : 7,84

diphényl-2,6 hexyne-4 nitrile $C_{18}H_{15}N$

ou

(phényl-4 butyne-2)-yl cyanure de benzyle



A partir de 74 g (0,35 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et 41 g (0,35 mole) de cyanure de benzyle, on recueille 20 g (0,082 mole) de diphényl-2,6 hexyne-4 nitrile.

Rendement: 23,5 %

Liquide jaune très visqueux

$Eb_{0,1} = 205-210^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,6062$

Analyse: $C_{18}H_{15}N$; Calc. % : N 5,22
Tr 5,32

Spectre IR: 2190 cm^{-1} : $C \equiv N$ bande intense

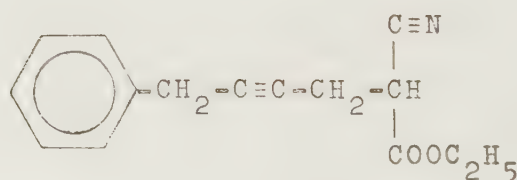
2240 cm^{-1} : $C \equiv C$ bande peu intense

carbéthoxy-2 phényl-6 hexyne-4 nitrile

$C_{15}H_{15}O_2N$

ou

(phényl-4 butyne-2)-yl cyanacétate d'éthyle



A partir de 63 g (0,3 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 28,5 g (0,25 mole) de cyanacétate d'éthyle, on recueille 15,5 g (0,064 mole) de carbéthoxy-2 phényl-6 hexyne-4 nitrile.

Rendement: 25,6 %

Liquide jaune pâle. $Eb_{0,1} = 152-153^{\circ}$ $Eb_{0,5} = 165-170^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5209$ $d_{25}^{25} = 1,091$ $d_4^{25} = 1,088$

Analyse: $C_{15}H_{15}O_2N$; Calc. % : N 5,81
Tr : 5,79

Spectre IR N°10: sur produit pur

2210 cm^{-1}	: $C \equiv N$	bande d'intensité moyenne
2255 cm^{-1}	: $C \equiv C$	bande de faible intensité
1740 cm^{-1}	: $COOC_2H_5$	bande très intense

- CHAPITRE IV -

ALCOYLATION DE COMPOSES β -DICARBONYLES: ACETYLACETONE

et ESTERS D'ACIDES β -CETONIQUES

A. PARTIE THEORIQUE

1°/ COMPOSES UTILISES

Nous avons alcoylé les composés dicarbonylés suivants:



$R = CH_3$ - butanone-3 oate d'éthyle ou acétylacétate d'éthyle

C_2H_5 - pentanone-3 oate d'éthyle

C_3H_7 - hexanone-3 oate d'éthyle

C_6H_5 - benzyol acétate d'éthyle

$CH_2 = CH - CH_2 -$ heptène-6 céto-3 oate d'éthyle

$-(CH_2)_2-COOC_2H_5$ hexanone-3 dioate d'éthyle
ou β -céto adipate d'éthyle

$-(CH_2)_4-COOC_2H_5$ octanone-3 dioate d'éthyle
ou β -céto subérate d'éthyle

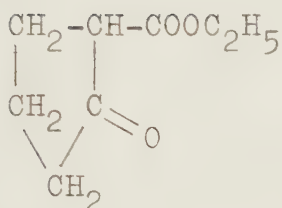
b)



R = C_2H_5- éthyl acétylacétate d'éthyle

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ allyl acétylacétate d'éthyle
ou acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle

c)



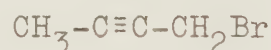
carbéthoxy-2 cyclopentanone

d)

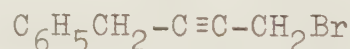
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ pentane dione-2,4 ou acétylacétone

Les agents alcoylants ont été

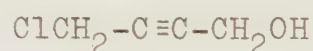
bromo-1 butyne-2



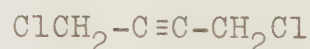
bromo-1 phényl-4 butyne-2



chloro-1 butyne-2 ol-4

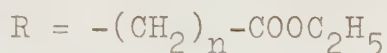


dichloro-1,4 butyne-2



2°/ PREPARATION DES ESTERS D'ACIDES β -CETONIQUES.

a)



avec n = 2 et 4

a) L'hexanone-3 dioate d'éthyle peut être préparée à partir de l'acétylacétate d'éthyle (388) à (394) par action du chlorure de β carbéthoxypropionyle sur le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle, puis désacylation du produit de condensation par l'ammoniac vers 0° en solution étherée ou alcoolique.

VISCONTINI (395)(396), KORMAN (397) et BANERSEE (398) utilisent le dérivé magnésien de l'acétylacétate d'éthyle.

RIEGEL et LILIENFELD (399) en 1945 ont acylé le malonate d'éthyle après l'avoir transformé en dérivé éthoxymagnésien. Le triester formé est ensuite décarboxylé par chauffage avec de l'acide β -naphtalène sulfonique à 190-200°.

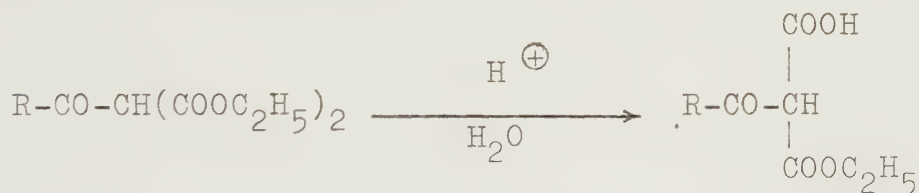
β) L'octanone-3 dioate d'éthyle est préparée par ARCHER et PRATT (400) par action du chlorure de δ -carbéthoxylvaléryle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé, puis décarboxylation par l'ammoniac en solution étherée.

COPE et WOOD (401) appliquent la méthode de LILIENFELD et RIEGEL (399) à partir du malonate d'éthyle.

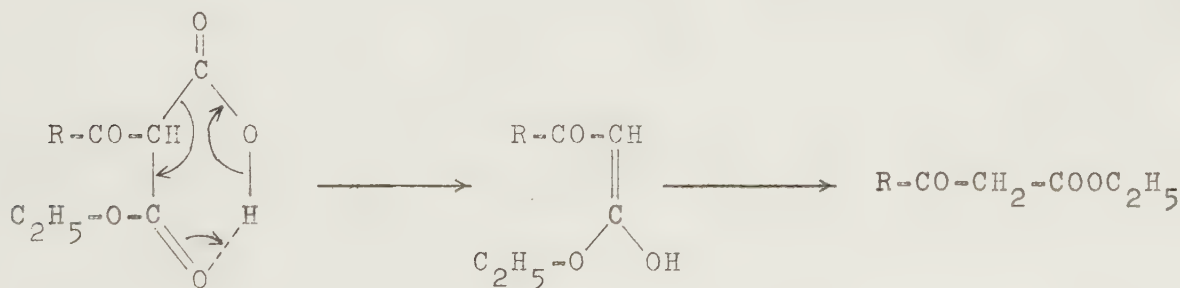
Nous avons préparé ces deux cétodiesters par cette dernière méthode.

Toutefois pour décarboxyler le triester formé nous avons utilisé la méthode mise au point par S. GELIN (402). La décarboxylation est faite par chauffage à 150° sous pression avec la quantité théorique d'eau. Les esters d'acides β -cétoniques sont ainsi obtenus avec un excellent rendement de l'ordre de 65 à 70 %.

La décarboxylation des acylmalonates s'effectue par l'intermédiaire d'une hydrolyse (403).



Le monoacide monoester perd ensuite CO_2 par l'intermédiaire d'un composé cyclique chélaté.





La pentanone-3 oate d'éthyle et l'hexanone-3 oate d'éthyle ont été préparées par condensation sur le dérivé éthoxymagnésien du malonate d'éthyle des chlorures de propionyle et de butyryle, puis décarboxylation comme précédemment par l'eau sous pression.



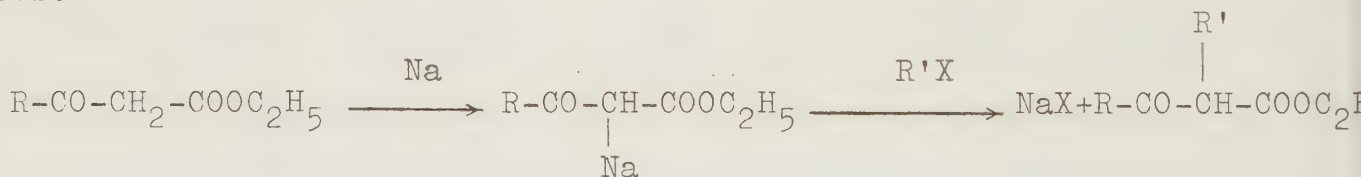
Cet ester d'acide β -cétonique est préparé (404) par condensation du chlorure de benzoyle sur l'acétylacétate d'éthyle en présence de soude, puis désacylation du complexe formé par le chlorure d'ammonium.

Les composés β -dicarbonylés ont été sodés par différentes méthodes:

- éthylate de sodium dans l'alcool.
- hydrure de sodium en milieu benzénique.
- sodium divisé en milieu benzénique.

Nous avons utilisé la première de ces méthodes uniquement pour l'acétylacétone.

Pour les esters d'acides β -cétoniques, nous avons utilisé indifféremment l'une ou l'autre des deux autres méthodes, avec un égal succès.

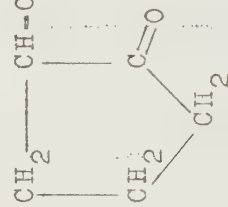
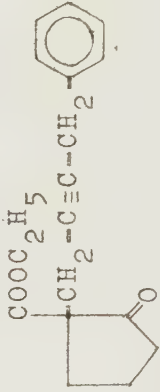
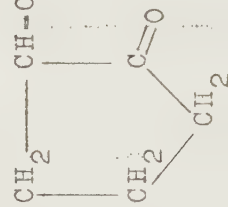


A partir de la carbéthoxy-2 cyclopentanone et du bromo-1 phényl-4 butyne-2 nous avons obtenu le produit de condensation normal, accompagné du diester adipique résultant de la coupure éthérée du cycle sous l'influence de l'éthylate de sodium.

Les produits de condensation du dichloro-1,4 butyne-2 et du chloro-1 butyne-2 ol-4 sur ces composés dicarbonylés n'ont pas pu être isolés par distillation. Nous avons soumis le produit brut de la condensation à la décarboxylation, réaction qui fera l'objet du chapitre suivant.

Halogénure	Composé β-dicarbonylé	Produit isolé	Formule brute	Rende- ment
bromo-1 butyne-2	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	carbéthoxy-3 heptyne-5 one-2 $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$	52,8 %
bromo-1 butyne-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	carbéthoxy-3 éthyl-3 heptyne-5 one-2 $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$	76 %
bromo-1 butyne-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	acétyl-4 carbéthoxy-4 octène-1 yne-6 $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$	52 %
bromo-1 butyne-2	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	acétyl-3 heptyne-5 one-2 $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	50 %

Halogénure	Composé β-dicarbonylé	Produit isolé	Formule brute	Rendement
bromo-1 phényl-4 butyne-2	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	carbéthoxy-3 phényl-7 heptyne-5 one-2 	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$	62,5 %
bromo-1 phényl-4 butyne-2	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{COOC}_2\text{H}_5$	acétyl-4 carbéthoxy-4 phényl-8 octyne-1 yne-6 	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$	55 %
bromo-1 phényl-4 butyne-2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	carbéthoxy-4 phényl-8 octyne-6 one-3 	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$	54 %
bromo-1 phényl-4 butyne-2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	carbéthoxy-5 phényl-11 nonyne-2 one-6 	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$	50,7 %
bromo-1 phényl-4 butyne-2		benzoyl-2 phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle 	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$	72 %

Halogénure	Composé β-dicarbonylé	Produit isolé	Formule brute	Rende- ment
bromo-1 phényl-4 butyne-2	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	carbéthoxy-5 phényl-1-1 décène-9 yne-2 one-6 	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$	53,5 %
bromo-1 phényl-4 butyne-2	β-céto adipate d'éthyle	carbéthoxy-5 céto-4 phényl-9 nonyne-7 oate d'éthyle 	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$	42,5 %
bromo-1 phényl-4 butyne-2	β-cétosubérate d'éthyle	carbéthoxy-7 céto-6 phényl-11 undécyne-9 oate d'éthyle 	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5$	36,8 %
bromo-1. phényl-4 butyne-2		carbéthoxy-2 (phényl-4 butyne-2 yl-2 cyclopentanone 	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$	
bromo-1. phényl-4 butyne-2		carbéthoxy-5 phényl-9 nonyne-7 oate d'éthyle 	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$	

B. PARTIE EXPERIMENTALE

I°/ MODE OPERATOIRE GENERAL

Dans un ballon de 2 litres muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une boule à brome de 250 ml, on place 0,5 atome-gramme de sodium finement divisé (obtenu par agitation vigoureuse d'une suspension de sodium fondu dans le xylène), et 500 ml de benzène anhydre. On ajoute à cette suspension 0,55 mole de composé β -dicarbonylé. Une réaction exothermique accompagnée d'un dégagement d'hydrogène se développe presque immédiatement, et porte le benzène à reflux. Le sodium disparaît entièrement. A la solution encore tiède du dérivé sodé on ajoute rapidement 0,55 mole d'halogénure. Vers la mi-addition le bromure de sodium (ou le chlorure de sodium) précipite. La réaction est exothermique. On chauffe ensuite pendant 4 heures à reflux au bain marie. Après refroidissement du milieu réactionnel, on ajoute 500 ml d'eau froide légèrement acidifiée. Après décantation de la couche benzénique, la couche aqueuse est extraite 1 fois à l'éther. Les couches organiques réunies sont lavées 2 fois à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. Après distillation de l'éther et du benzène à pression ordinaire, on recueille sous pression réduite le composé recherché.

Quand nous avons sodé par une suspension d'hydrure de sodium dans une huile, le résidu organique, avant distillation, est lavé au n-hexane pour éliminer l'huile.

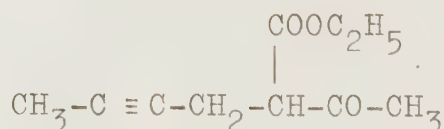
2°/ RESULTATS DE L'ALCOYLATION PAR LE BROMO-1 BUTYNE-2

Carbéthoxy-3 heptyne-5 one-2



ou

(butyne-2)-yl acétylacétate d'éthyle



A partir de 95 g (0,71 mole) de bromo-1 butyne-2 et de 85 g (0,65 mole) d'acétylacétate d'éthyle, on recueille 68 g (0,374 mole) de carbéthoxy-3 heptyne-5 one-2.

Rendement: 52,8 %

Liquide jaune Eb_{I7} = 127-130°

Littérature (379)(380): Eb₁₅ = 128-138°

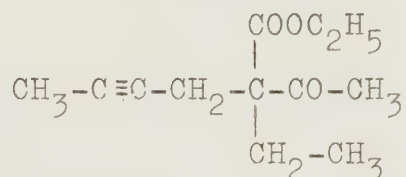
$n_D^{20} = 1,4580$ $n_D^{25} = 1,4532$

Littérature (379)(380): $n_D^{25} = 1,4530$

Analyse: C ₁₀ H ₁₄ O ₃ ;	Calc. %:	C	65,91	H	7,74
	Tr		65,95		7,86

Carbéthoxy-3 éthyl-3 heptyne-5 one-2

C₁₂H₁₈O₃



A partir de 37 g (0,27 mole) de bromo-1 butyne-2 et de 40 g (0,25 mole) d'éthylacétylacétate d'éthyle, on recueille 39 g (0,19 mole) de carbéthoxy-3 éthyl-3 heptyne-5 one-2.

Rendement: 76 %

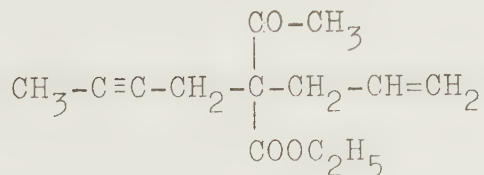
Liquide jaune Eb₁₄ = 124-126°

$n_D^{20} = 1,4561$ $n_D^{25} = 1,4536$

Analyse: C ₁₂ H ₁₈ O ₃ ;	Calc. %:	C	68,54	H	8,63
	Tr		68,38		8,59

acétyl-4 carbéthoxy-4 octène-1 yne-6

C₁₈H₁₈O₃



A partir de 15 g (0,11 mole) de bromo-1 butyne-2 et de 17 g (0,10 mole) d'allylacétylacétate d'éthyle, on recueille 14,5 g (0,052 mole) d'acétyl-4 carbéthoxy-4 octène-1 yne-6.

Rendement: 52 %

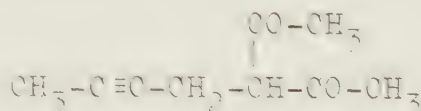
Liquide jaune $Eb_{I3-I4} = I32-I34^{\circ}$ $Eb_{2I} = I4I-I43^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,4642$ $d_{25}^{25} = 1,004$ $d_4^{25} = 1,002$

Analyse: $C_{18}H_{18}O_3$; Calc. % : C 70,24 H 8,16
Tr : 70,33 8,31

acétyl-3 heptyne-5 one-2

$C_9H_{12}O_2$



Dans 400 ml d'alcool absolu on dissout à chaud 49 g (0,4 mole) du dérivé sodé de l'acétylacétone. On ajoute 55 g (0,11 mole) de bromo-1 butyne-2. Après les opérations habituelles, on recueille 30 g (0,2 mole) d'acétyl-3 heptyne-5 one-2.

Rendement: 50 %

Liquide jaune pâle $Eb_{12} = 108-111^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,4740$ $d_{25}^{25} = 1,001$ $d_4^{25} = 0,998$

Analyse: $C_9H_{12}O_2$; Calc. % : C 71,02 H 7,95
Tr 70,60 7,51

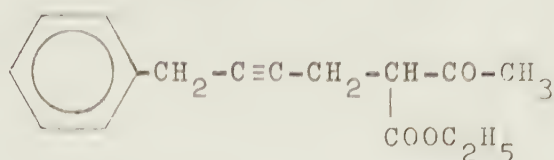
Spectre IR: 2230 cm^{-1} et 2305 cm^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ bandes très faibles
 1950 cm^{-1} : $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ bande très faible
 $I700-I720\text{ cm}^{-1}$: $\text{C}=\text{O}$ bande très intense.

Le composé donne une dinitro-2,4 phényl hydrazone huileuse, jaune, qui ne cristallise pas.

3°/ RESULTATS DE L'ALCOYLATION PAR LE BROMO-1 PHENYL-4 BUTYNE-2

Carbéthoxy-3 phényl-7 heptyne-5 one-2

$C_{16}H_{18}O_3$



A partir de 104,5 g (0,5 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 65 g (0,5 mole) d'acétylacétate d'éthyle, on recueille 20 g (0,312 mole) de carbéthoxy-3 phényl-7 heptyne-5 one-2.

Rendement: 62,5 %

Liquide jaune pâle

$Eb_{0,1} = 153-155^\circ$

$n_D^{25} = 1,5150$ $d_{25}^{25} = 1,073$ $d_4^{25} = 1,070$

Analyse: $C_{16}H_{18}O_3$; Calc. % : C 74,39 H 7,02
Tr : 74,14 6,96

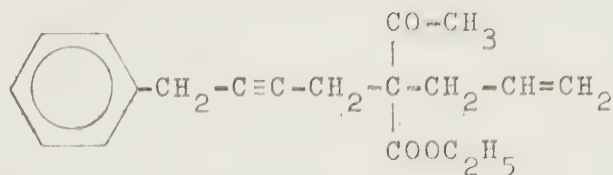
Spectre IR N°12: sur produit pur

1720-1735 cm^{-1} : bande intense des groupements carbonyle

A 235-239° sous 0,1 mm on recueille 15 g d'une fraction jaune orangée très visqueuse, sans doute le dialcoylacétylacétate d'éthyle, que nous n'avons pu purifier parfaitement par distillation.

acétyl-4 carbéthoxy-4 phényl-8 octène-1 yne-6

$C_{19}H_{22}O_3$



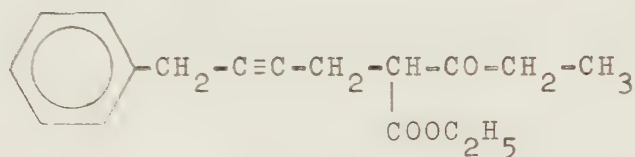
A partir de 84 g (0,4 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 68 g (0,4 mole) d'allylacétylacétate d'éthyle, on recueille 66 g (0,22 mole) d'acétyl-4 carbéthoxy-4 phényl-8 octène-1 yne-6.

Rendement: 55 %

Liquide jaune

 $Eb_{0,6-0,8} = 180-181^{\circ}$ $n_D^{25} = 1,5183$ $d_{25}^{25} = 1,053$ $d_4^{25} = 1,050$ Analyse: $C_{19}H_{22}O_3$; Calc. %: C 76,48 H 7,43

Tr : 75,96 7,26

Spectre IR: 2230 cm^{-1} et 2290 cm^{-1} : $C\equiv C$ bandes faibles 1950 cm^{-1} : $C=C=C$ bande très faible $1710-1730\text{ cm}^{-1}$: bande très intense des "carbonyle" 1640 cm^{-1} : $C=C$ bande intensecarbéthoxy-4 phényl-8 octyne-6 one-3 $C_{17}H_{20}O_3$ 

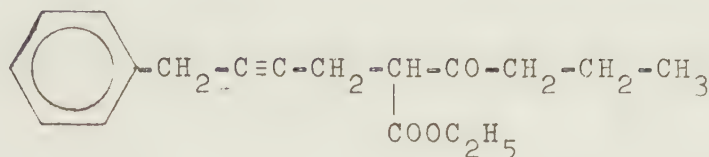
A partir de 86 g (0,41 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 57,6 g (0,4 mole) de céto-3 pentane oate d'éthyle, on recueille 58,7 g (0,216 mole) de carbéthoxy-4 phényl-8 octyne-6 one-3.

Rendement= 54 %

Liquide jaune

 $Eb_{0,2} = 157-161^{\circ}$ $n_D^{25} = 1,5076$ $d_{25}^{25} = 1,066$ $d_4^{25} = 1,063$ Analyse= $C_{17}H_{20}O_3$; Calc. %: C 74,97 H 7,40

Tr : 74,47 7,14.

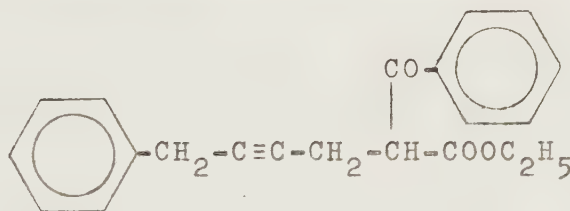
carbéthoxy-5 phényl-1 nonyne-2 one-6 $C_{18}H_{22}O_3$ 

A partir de 86 g (0,41 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 63,2 g (0,4 mole) de céto-3 hexane oate d'éthyle, on recueille 58 g (0,203 mole) de carbéthoxy-5 phényl-1 nonyne-2 one-6.

Rendement: 50,7 %

Liquide jaune $Eb_{0,1} = 168-170^\circ$
 $n_D^{26} = 1,5100$ $d_{25}^{25} = 1,045$ $d_4^{25} = 1,042$

Analyse: $C_{18}H_{22}O_3$;	Calc. % :	C	75,49	H	7,74
	Tr	:	75,34		7,82

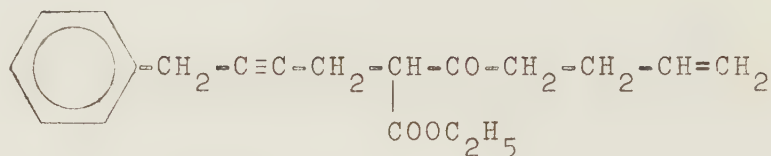
benzoyl-2 phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle $C_{21}H_{20}O_3$ 

A partir de 23 g (0,11 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 19,2 g (0,1 mole) de benzoylacétate d'éthyle, on recueille 23 g (0,072 mole) de benzoyl-2 phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle.

Rendement: 72 %

Liquide jaune pâle $Eb_{0,1} = 192-193^\circ$
 $n_D^{25} = 1,5653$ $d_{25}^{25} = 1,123$ $d_4^{25} = 1,120$

Analyse: $C_{21}H_{20}O_3$;	Calc. %:	C	78,72	H	6,29
	Tr	:	78,87		6,29

carbéthoxy-5 phényl-1 décène-9 yne-2 one-6 $C_{19}H_{22}O_3$ 

A partir de 46 g (0,22 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 34 g (0,2 mole) d'heptène-6 céto-3 oate d'éthyle, on recueille 32 g (0,107 mole) de carbéthoxy-5 phényl-1 décène-9 yne-2 one-6.

Rendement : 53,5 %

Liquide jaune pâle

$Eb_{0,05} = 158-159^{\circ}$

$Eb_{0,3} = 168-173^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5125$

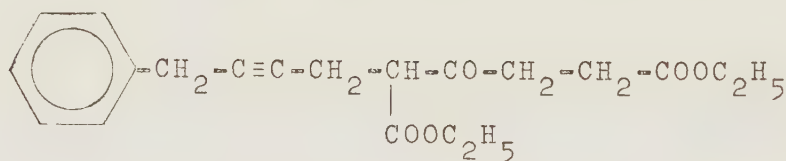
$d_{25}^{25} = 1,038$

$d_4^{25} = 1,035$

Analyse: $C_{19}H_{22}O_3$;

calc. % : C 76,48 H 7,43

Tr : 76,37 7,27

carbéthoxy-5 céto-4 phényl-9 nonyne-7 oate d'éthyle $C_{20}H_{24}O_5$ 

A partir de 56,7 g (0,27 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 54 g (0,25 mole) de β -céto adipate d'éthyle, on recueille 36 g (0,105 mole) de carbéthoxy-5 céto-4 phényl-9 nonyne-7 oate d'éthyle.

Rendement: 42,5 %

Liquide jaune

$Eb_{0,2} = 197-200^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5078$

$d_{25}^{25} = 1,129$

$d_4^{25} = 1,126$

Analyse: $C_{20}H_{24}O_5$;

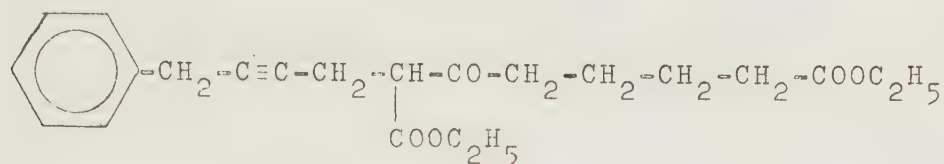
Calc. % : C 69,75 H 7,02

Tr : 69,71 6,93

Spectre IR: 2310 cm^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ bande faible .

1710 cm^{-1} : groupements carbonyle, bande très intense

carbéthoxy-7 céto-6 phényl-11 undécyne-9 oate d'éthyle $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5$



A partir de 56,7 g (0,27 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 61 g (0,25 mole) de β -céto subérate d'éthyle, on recueille 34 g (0,092 mole) de carbéthoxy-7 céto-6 phényl-11 undécyne-9 oate d'éthyle.

Rendement: 36,8 %

Liquide jaune $\text{Eb}_{0,4-0,5} = 213-216^\circ$

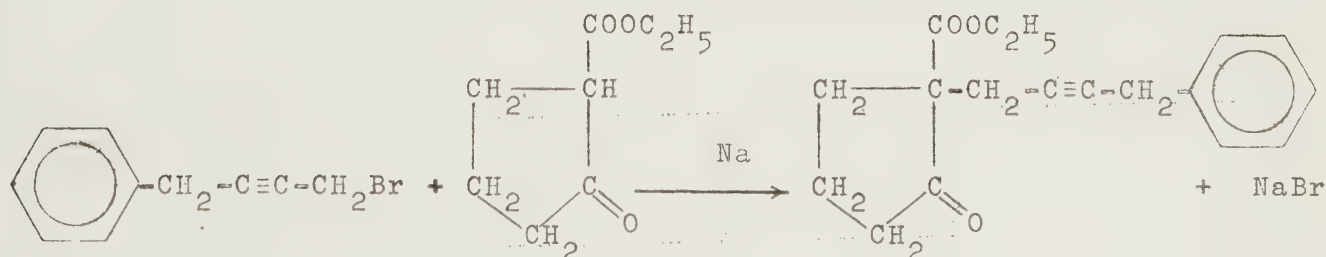
$n_D^{25} = 1,5049$ $d_{25}^{25} = 1,072$ $d_4^{25} = 1,069$

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5$; Calc. % : C 70,94 H 7,58
Tr : 71,18 7,55

Spectre IR: 2310 cm^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ bande faible

1705 cm^{-1} : groupements carbonyle, bande très intense.

4°/ALCOYLATION DE LA CARBETHOXY-2 CYCLOPENTANONE PAR LE BROMO-1 PHENYL-4. BUTYNE-2

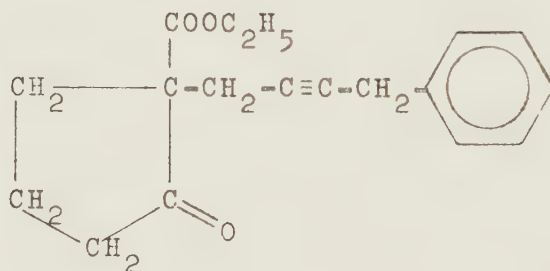


La carbéthoxy-2 cyclopentanone se prépare à partir de l'adipate neutre d'éthyle (hexane dioate d'éthyle) par cyclisation par le sodium divisé dans le xylène en présence de traces d'alcool. L'isolement de la carbéthoxy-2 cyclopentanone n'est pas indispensable puisque nous avons son dérivé sodé en suspension dans le xylène. A partir de ce stade les opérations sont les mêmes que pour les autres condensations.

A partir de 67 g (0,32 mole) de bromo-1 phényl-4 butyne-2 et de 61 g (0,3 mole) d'adipate d'éthyle, on recueille 62,5 g d'une fraction distillant à 190-200° sous 0,5 mm (rendement 73,5 %).

Cette fraction, soumise à une seconde distillation, nous donne deux produits.

Carbéthoxy-2 (phényl-4 butyne-2)-yl-2 cyclopentanone $C_{18}H_{20}O_3$



Poids: 46 g $E_{b_{0,05}} = 162-167^\circ$ $E_{b_{0,06}}: 165-167^\circ$

$$n_D^{22} = 1,5208$$

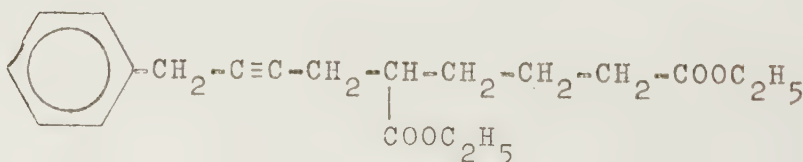
Analyse: $C_{18}H_{20}O_3$;	Calc. % :	C	76,03	H	7,09
	Tr :		75,13		7,12

La dinitro-2,4 phénylhydrazone ne cristallise pas.

carbéthoxy-5 phényl-9 nonyne-7 oate d'éthyle $C_{20}H_{22}O_4$

ou

(phényl-4 butyne-2)-yl-2 hexane dioate d'éthyle



Poids= 27 g Eb_{0,05}= 170-178° n_D^{2I} = 1,5052 n_D²⁶ = 1,4995

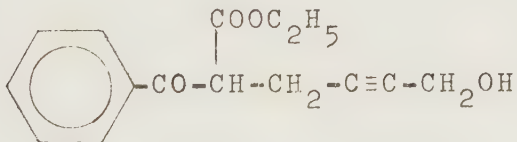
$$d_{25}^{25} = 1,050 \qquad d_4^{25} = 1,047$$

Analyse: $C_{20}H_{22}O_4$; Calc. %: C 72,70 H 7,93
Tr : 72,10 7,85

5°/ ALCOYLATION PAR LE CHLORO-1 BUTYNE-2 OL-4

Nous avons alcoylé successivement le benzoylacétate d'éthyle, le céto-3 pentane oate d'éthyle et le céto-3 hexane oate d'éthyle. Les produits de condensation sont généralement indistillables. Nous avons cependant réussi à isoler en partie le produit de condensation sur le benzoylacétate d'éthyle, les autres produits de condensation ayant été obtenus bruts et décarboxylés.

Benzoyl-2 hydroxy-6 hexyne-4 oate d'éthyle

$$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$$


A partir de 54,3 g (0,52 mole) de chloro-1 butyne-2 ol-4 et de 96 g (0,5 mole) de benzoylacétate d'éthyle, on recueille 16 g (0,062 mole) de benzoyl-2 hydroxy-6 hexyne-4 oate d'éthyle.

Rendement: 12,4 %

Liquide jaune $E_{b_{0,06}} = 165-167^{\circ}$ $E_{b_{0,1}} = 170-175^{\circ}$

$$n_D^{25} = 1,530\text{I}$$

Analyse: C₁₅H₁₆O₄; calc. %: C 69,21 H 6,20
Tr : 70,05 6,27

Spectre IR N°13 : sur produit pur

3515cm⁻¹: OH bande très intense

2240cm⁻¹: C≡C bande d'intensité moyenne

2290cm⁻¹: C≡C bande de faible intensité

1970cm⁻¹: C=C=C bande très faible

1730-1740cm⁻¹: $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ et COOC₂H₅ bande très intense

Produit de départ	Produit de condensation brut	Formule brute	Rendement en produit brut
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	hydroxy-6 propionyl-2 hexyne-4 oate d'éthyle * $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$	62 %
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	butyryl-2 hydroxy-6 hexyne-4 oate d'éthyle * $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$	53 %

Ces composés, marqué d'un astérisque n'ont pas été isolés à l'état pur; ils ont été coupés en cétones γ -acétyléniques possédant une fonction alcool.

6°/ ALCOYLATION PAR LE DICHLORO-1,4 BUTYNE-2

Les produits de condensation n'ont pas été isolés par distillation mais recueillis bruts après distillation des fractions de tête.

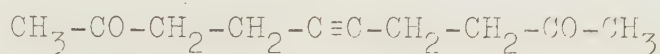
Produit de départ	Produit de condensation brut	Formule brute
céto-3 pentane oate d'éthyle	dicarbéthoxy-4,9 dodécyne-6 dione-3,10 *	$C_{18}H_{26}O_6$
acétylacétate d'éthyle	dicarbéthoxy-3,8 décyne-5 dione-2,9 *	$C_{16}H_{22}O_6$
céto-3 hexane oate d'éthyle	dicarbéthoxy-5,10 tétradécyne-7 dione-4,11 *	$C_{20}H_{30}O_6$
benzoylacétate d'éthyle	dibenzoyl-2,7 octyne-4 dioate d'éthyle *	$C_{26}H_{26}O_6$
β -céto adipate d'éthyle	dicarbéthoxy-5,10 dione-4,11 tétradécyne-7 dioate d'éthyle *	$C_{24}H_{34}O_{10}$
β -céto subérate d'éthyle	dicarbéthoxy-7,12 dione-6,13 octadécyne-9 dioate d'éthyle *	$C_{28}H_{42}O_{10}$

7°/ ALCOYLATION DE LA PENTANEDIONE-2,4 PAR LE DICHLORO-1,4 BUTYNE-2

A partir de 100 g (1 mole) de pentanedione-2,4 et de 70 g (0,57 mole) de dichloro-1,4 butyne-2 on recueille 30 g d'un produit qui n'est pas le produit de condensation attendu.

Celui-ci, sous l'influence de traces d'éthylate de sodium toujours présent, a subi une double désacylation pour donner la décyne-5 dione-2,9.

décyne-5 dione-2,9



30 g (0,18 mole)

Rendement: 36 %

$\text{Eb}_{0,5} = 107-109^\circ$

F = 27-28°

Littérature (385): F = 29°

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$; Calc. %: C 72,26 H 8,49

Tr : 72,30 8,27

Ce composé a été préparé par COLONGE et POILANE (385) par condensation du dichloro-1,4 butyne sur l'acétylacétate d'éthyle puis décarboxylation du produit de condensation.

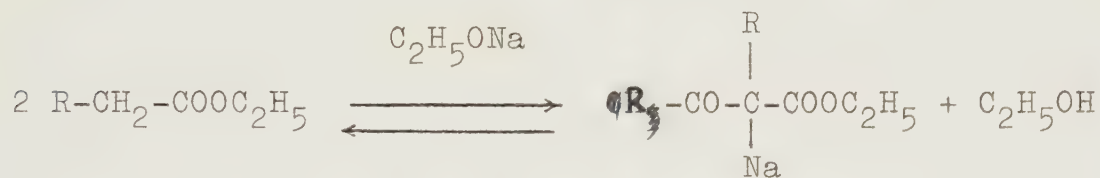
- C H A P I T R E V -

COUPURE ETHEREE D'ESTERS D'ACIDES β - CETONIQUES

PREPARATION D'ESTERS ET D'ACIDES γ - ACETYLENIQUES

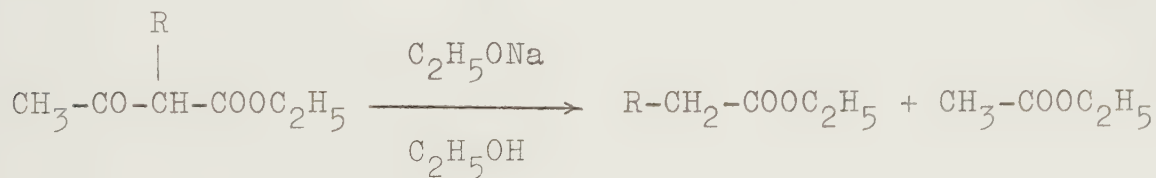
A. PARTIE THEORIQUE

La condensation de CLAISEN (405) entre deux molécules d'esters conduit, en présence d'éthylate de sodium, au dérivé sodé de l'ester β -cétonique.

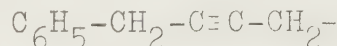


En milieu alcoolique, l'alcoolate alcalin présent limite la réaction par réversibilité (406).

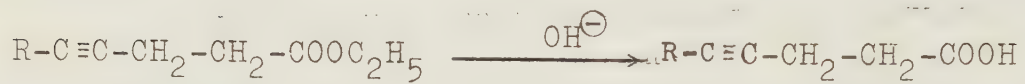
Ce phénomène peut-être utilisé à couper les esters d'acides β -cétoniques, en traitant à reflux l'ester dans l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'éthylate de sodium.



Nous avons réalisé cette coupure pour $\text{R} = \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$



Par saponification des esters obtenus, nous avons préparé les acides γ -acétyléniques correspondants.



Produit de départ	Produit isolé	Formule brute	Rendement
$\begin{array}{c} \text{CO-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	hexyne-4 oate d'éthyle $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	35,7 %
$\begin{array}{c} \text{CO-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$	56,5 %
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	hexyne-4 oïque $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	phényl-6 hexyne-4 oïque $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$	42,5 %

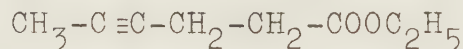
B. PARTIE EXPERIMENTALE

MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium, on place 100 ml d'acétone absolue, 0,5 g de sodium, puis 0,1 mole d'ester d'acide β -cétonique. On chauffe à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement du milieu réactionnel on ajoute 200 ml d'eau légèrement acidifiée par de l'acide chlorhydrique. On extrait 2 fois à l'éther, et les couches étherées réunies sont lavées à l'eau puis séchées sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther à pression ordinaire, on distille le résidu sous pression réduite.

RESULTATS.

hexyne-4 oate d'éthyle



A partir de 18 g (0,1 mole) de carbéthoxy-3 heptyne-5 one-2, on recueille 5,5 g (0,035 mole) d'hexyne-4 oate d'éthyle.

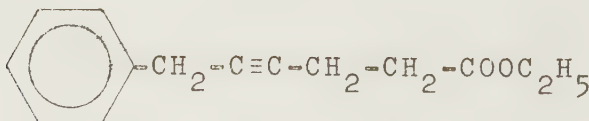
Rendement: 35,7 %

Liquide jaune. $\text{Eb}_{14-15} = 78-80^\circ\text{C}$

$$n_D^{25} = 1,4380 \quad d_{25}^{25} = 0,958 \quad d_4^{25} = 0,956$$

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$;	Calc. %:	C	68,54	H	8,63
	Tr	:	67,67		8,76

phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle



A partir de 38 g (0,147 mole) de carbéthoxy-3 phényl-7 heptyne-5 one-2, on recueille 18,5 g (0,083 mole) de phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle.

Rendement: 56,5 %

Liquide jaune pâle $E_{b,0.2} = 129-130^{\circ}$ $E_{b,0.8} = 138-140^{\circ}$

$$d_D^{25} = 1,5338 \quad d_{25}^{25} = 1,050 \quad d_4^{25} = 1,047$$

Analyse:	$C_{14}H_{16}O_2$;	Calc. %:	C	77,75	H	7,46
		Tr :		77,70		7,56

SAPONIFICATION

hexyne-4 oīque

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$$


En saponifiant à chaud par la potasse alcoolique 14 g (0,1 mole) d'hexyne-4 oate d'éthyle, on recueille après acidification 5,6 g (0,05 mole) d'hexyne-4 oïque.

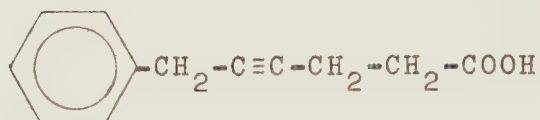
Rendement: 50 %

Solide blanc $F = 96^\circ$ (eau)

Analyse $C_6H_8O_2$;	Calc. % :	C	64,27	H	7,19
	Tr :		64,23		7,14

Cet acide a été préparé par SCHULTE et REISS (383) par condensation du bromo-1 butyne-2 sur le malonate d'éthyle, saponification du diester obtenu en diacide malonique, et décarboxylation de ce diacide.

$$F = 99^\circ$$

phényl-6 hexyne-4 oïque

En saponifiant à chaud par la potasse alcoolique 11 g (0,05 mole) de phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle, on recueille après acidification 4 g de phényl-6 hexyne-4 oïque.

Rendement: 42,5 %

Cristaux blancs: F = 70-71° (eau)

Indice d'acide: Calc.: 188

Tr : 187

Analyse: $C_{12}H_{12}O_2$;	Calc. % :	C	76,57	H	6,43
	Tr :		76,03		6,42

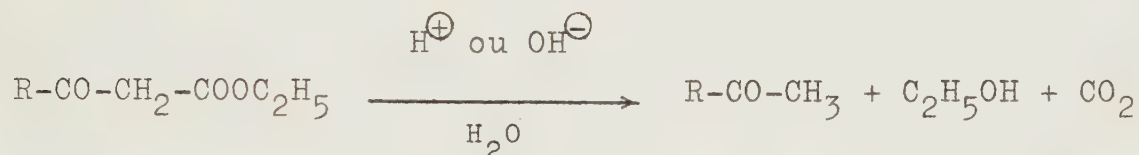
- C H A P I T R E V I -

COUPURE CETONIQUE D'ESTERS D'ACIDES α -ALCOYLES β - CETONIQUES

EN VUE DE LA PREPARATION DE CETONES γ -ACETYLENIQUES

A. PARTIE THEORIQUE

Les esters d'acides β -cétoniques sont scindés par les alcalis dilués et les acides dilués en cétones et gaz carbonique (407)(408).



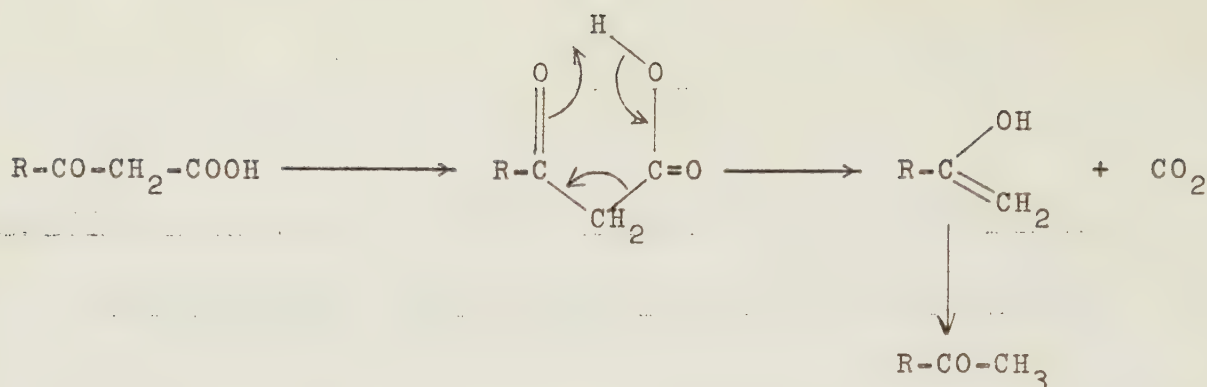
Les alcalis concentrés provoquent la coupure en acide acétique et acide carboxylique.



MEERWEIN en 1913 (409) signale que l'eau sous pression à 180-200° pendant un temps très court permet aussi la coupure cétonique.

Les agents de coupure les plus employés sont cependant la soude diluée, la chaux, le baryte et le carbonate de sodium (410).

On peut proposer comme mécanisme une hydrolyse suivie d'un réarrangement électronique circulaire (411).



Nous avons réalisé la coupure cétonique par le carbonate de sodium de nos esters d'acides β -cétoniques pour obtenir:

1) des cétones γ -acétyléniques



R

CH₃-

CH₃-

CH₃-CH₂-

CH₃-CH₂-CH₂-

C₆H₅-

R'

CH₃-

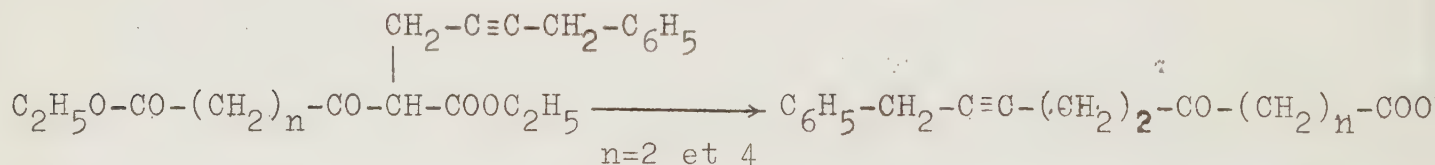
C₆H₅-CH₂-

C₆H₅-CH₂-

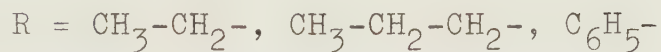
C₆H₅-CH₂-

C₆H₅-CH₂-

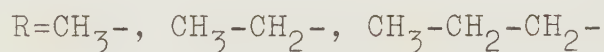
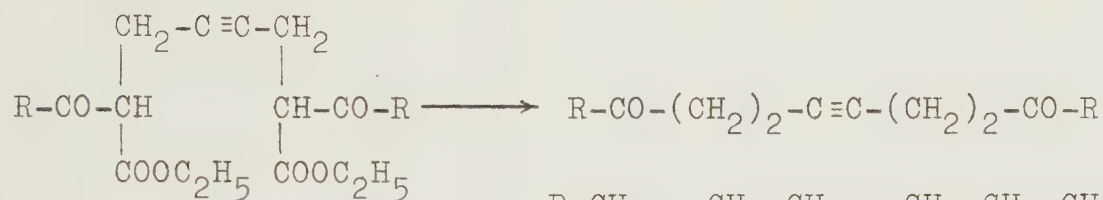
2) des cétones γ -acétyléniques possédant une fonction acide



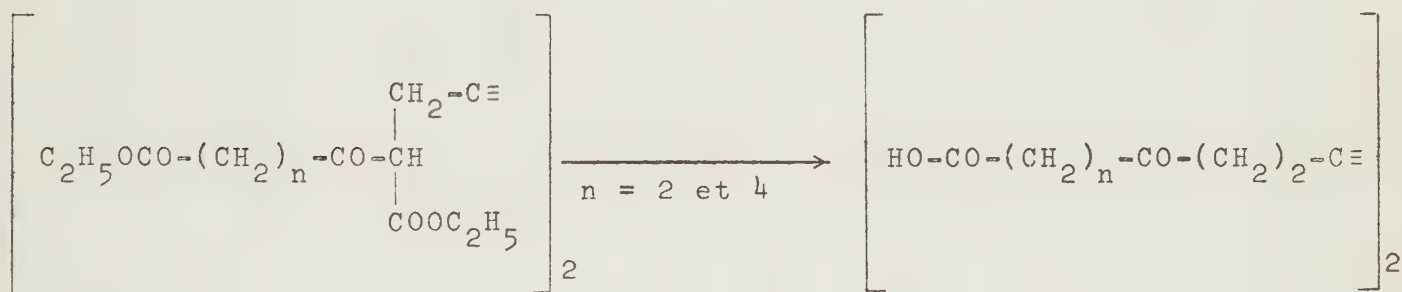
3) des cétones γ -acétyléniques possédant une fonction alcool



4) des dicétones γ -acétyléniques



5) des dicétones γ -acétyléniques possédant deux fonctions acides



Composé de départ	Composé isolé	Formule brute	Rendement
carbéthoxy-3 heptyne-5 one-2	heptyne-5 one-2 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	77 %
carbéthoxy-3 phényl-7 heptyne-5 one-2	phényl-7 heptyne-5 one-2 	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$	68 %
carbéthoxy-4 phényl-8 octyne-6 one-3	phényl-8 octyne-6 one-3 	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$	37,5 %
carbéthoxy-5 phényl-1 nonyne-2 one-6	phényl-9 nonyne-7 one-4 	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$	45,5 %
benzoyl-2 phényl-6 hexyne-4 oate d'éthyle	diphényl-1,6 hexyne-4 one-1 	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$	66 %

Composé de départ	Composé isolé	Formule brute	Rendement
carbéthoxy-5 céto-4 phényl-9 nonyne-7 oate d'éthyle	céto-4 phényl-9 nonyne-7 oïque *	$C_{15}H_{16}O_3$	
			
carbéthoxy-7 céto-6 phényl-11 undécyne-9 oate d'éthyle	céto-6 phényl-11 undécyne-9 oïque *	$C_{17}H_{20}O_3$	
			
hydroxy-6 propionyl-2 hexyne-4 oate d'éthyle *	hydroxy-1 octyne-2 one-6	$C_8H_{12}O_2$	13,5 %
	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-C \equiv C-CH_2OH$		
butyryl-2 hydroxy-6 hexyne-4 oate d'éthyle *	hydroxy-1 nonyne-2 one-6	$C_9H_{14}O_2$	40 %
	$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_2-C \equiv C-CH_2OH$		
benzoyl-2 hydroxy-6 hexyne-4 oate d'éthyle	hydroxy-1 phényl-6 nonyne-2 one-6	$C_{12}H_{12}O_2$	51,5 %
			

Composé de départ	Composé isolé	Formule brute	Rendement
* dicarbéthoxy-3,8 décycyne-5 dione-2,9	décycyne-5 dione-2,9 $\text{CH}_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	35 %
* dicarbéthoxy-4,9 dodécycyne-6 dione-3,10	dodécycyne-6 dione-3,10 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$	34,8 %
* dicarbéthoxy-5,10 tétradécycyne-7 dione-4,11	tétradécycyne-7 dione-4,11 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$	44 %
* dicarbéthoxy-5,10 dione-4,11 tétradécycyne-7 dioate d'éthyle	dione-4,11 tétradécycyne-7 dioïque $\left[\text{HO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv \right]_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$	53 %
* dicarbéthoxy-7,12 dione-6,13 octadécycyne-9 dioate d'éthyle	dione-6,13 octadécycyne-9 dioïque $\left[\text{HO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv \right]_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$	37,5 %

B. PARTIE EXPERIMENTALE

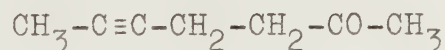
I°/ MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 3 litres muni d'un réfrigérant ascendant, on place une solution de 75 g de carbonate de sodium dans 1450 ml d'eau. Puis on ajoute 0,2 mole d'ester d'acide β -cétonique, qui n'est pas miscible en général. Le mélange est chauffé à reflux pendant 6 à 8 heures. Après refroidissement du milieu réactionnel, on ajoute en agitant de l'acide phosphorique à 50 % jusqu'à pH = 2. Le mélange mousse abondamment lors de la neutralisation à cause du dégagement du gaz carbonique.

On extrait plusieurs fois à l'éther, les phases éthérées réunies sont lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther à pression ordinaire, le résidu est distillé sous pression réduite.

2°/ CETONES γ -ACETYLENIQUES.

heptyne-5 one-2



A partir de 18 g (0,1 mole) de carbéthoxy-3 heptyne-5 one-2, on recueille 8,5 g (0,077 mole) d'heptyne-5 one-2

Rendement: 77 %.

Liquide jaune $Eb_{19-20} = 74-76^\circ$

Littérature (379)(380): $Eb_{18} = 75-77^\circ$

(381): $Eb_{10} = 58-65^\circ$

$n_D^{25} = 1,4480$

Littérature (380) : $n_D^{25} = 1,4472$

(381) : $n_D^{20} = 1,4495$

$d_{25}^{25} = 0,910$

$d_4^{25} = 0,908$

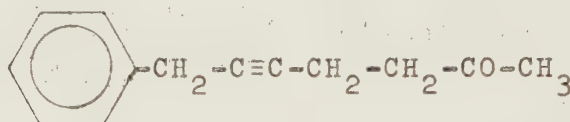
Semicarbazone: cristaux blancs F = 174-175° (eau-alcool)

Littérature (379)(380): F = 175-176°

Les auteurs (379)(380) ont obtenu cette cétone en traitant l'ester d'acide β -cétonique correspondant par la potasse aqueuse à 0° pendant plusieurs jours.

Un essai conduit dans des conditions analogues nous a donné la cétone avec un rendement de 50 %.

phényl-7 heptyne-5 one-2 $C_{13}H_{14}O$



A partir de 67 g (0,26 mole) de carbéthoxy-3 phényl-7 heptyne-5 one-2, on recueille 33 g (0,177 mole) de phényl-7 heptyne-5 one-2.

Rendement: 68 %

Liquide jaune. Eb_{0,08} = 120-122° Eb_{0,5} = 130-131°

$n_D^{24} = 1,5300$ $d_{25}^{25} = 1,012$ $d_4^{25} = 1,009$

Analyse: $C_{13}H_{14}O$; Calc. % : C 83,83 H 7,58
Tr : 83,59 7,55

Semicarbazone $C_{14}H_{17}ON_3$

Cristaux blancs: F = 112° (eau-alcool)

Analyse: $C_{14}H_{17}ON_3$; Calc. % : C 69,11 H 7,04 N 17,27
Tr : 68,93 6,97 17,44

Dinitro-2,4 phénylhydrazone $C_{19}H_{18}O_4N_4$

Cristaux oranges F : 83-83°5 (alcool)

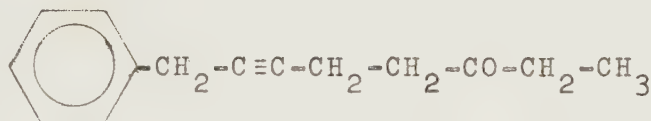
Analyse: $C_{19}H_{18}O_4N_4$; Calc. % : C 62,28 H 4,95 N 15,29
Tr : 62,11 4,96 15,24

Spectre IR N°14: sur produit pur

2235 cm^{-1}	}	$C \equiv C$	bandes très faibles
2290 cm^{-1}			
1950 cm^{-1}	:	$C=C=C$	bande très faible
1720 cm^{-1}	:	CO	bande très intense

phényl-8 octyne-6 one-3

$C_{14}H_{16}O$



A partir de 54,5 g (0,2 mole) de carbéthoxy-4 phényl-8 octyne-6 one-3, on recueille 15 g (0,075 mole) de phényl-8 octyne-6 one-3.

Rendement: 37,5 %

Liquide jaune $Eb_{0,2} = 124-126^\circ$ $Eb_1 = 132-135^\circ$

$n_D^{19} = 1,5278$ $d_{25}^{25} = 1,003$ $d_4^{25} = 1,001$

Analyse: $C_{14}H_{16}O$; Calc. %: C 83,96 H 8,05
Tr : 83,25 7,85

Semicarbazone $C_{15}H_{19}ON_3$

Cristaux blancs F = 116° (eau)

Analyse: $C_{15}H_{19}ON_3$ Calc. % : C 70 H 7,44 N 16,33
Tr : 70,07 7,48 16,46

3°/ CETONES γ -ACETYLENIQUES POSSEDANT UNE FONCTION ACIDE.

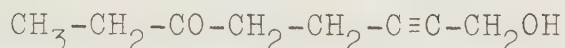
Nous avons décarboxylé les deux composés suivants:

- carbéthoxy-5 céto-4 phényl-9 nonyne-7 oate d'éthyle
- carbéthoxy-7 céto-6 phényl-11 undécyne-9 oate d'éthyle.

Les acides cétoniques acétyléniques correspondants ont été obtenus à l'état brut. Ils se présentent sous la forme d'une masse brune très visqueuse, et nous n'avons pu les isoler à l'état pur par cristallisation.

4°/ CETONES γ -ACETYLENIQUES POSSEDANT UNE FONCTION ALCOOL.

hydroxy-1 octyne-2 one-6



A partir de 40 g (0,188 mole) d'hydroxy-6 propionyl-2 hexyne-4 oate d'éthyle, on recueille 6 g d'hydrox-1 octyne-2 one-6.

Rendement: 13,5 %

Liquide incolore

$Eb_{0,1} = 96-97^\circ$

$Eb_{1-1,3} = 117-122^\circ$

$n_D^{25} = 1,4772$

Analyse: $C_8H_{12}O_2$:

Calc. %: C 68,54 H 8,63

Tr : 68,74 8,66

Spectre IR N°16: sur produit pur

vers 3400 cm^{-1} : OH bande très intense

2205 cm^{-1})

2235 cm^{-1})

C $\equiv$ C bandes d'intensité moyenne

1705 cm^{-1} :

CO bande très intense

La dinitro-2,4 phénylhydrazone ne cristallise pas.

Rendement: 51,5 %

Solide jaune F = 50° Eb₁ = 184-188°

Analyse: C₁₂H₁₂O₂; Calc. %: C 76,57 H 6,43
Tr : 76,66 6,36

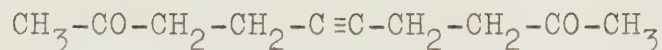
dinitro-2,4 phénylhydrazone C₁₈H₁₆O₅N₄

solide jaune F = 154° (alcool)

Analyse: C₁₈H₁₆O₅N₄; Calc. % : C 58,69 H 4,38 N 15,21
Tr : 58,15 4,40 15,27

5°/ DICETONES γ-ACETYLENIQUES.

décyne-5 dione-2,9 C₁₀H₁₄O₂



A partir de 186 g (0,6 mole) de dicarbéthoxy-3,8 décyne-5 dione-2,9 brute, on recueille 35 g (0,21 mole) de décyne-5 dione-2,9.

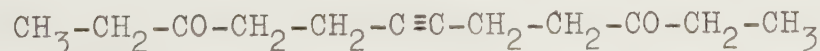
Rendement: 35 %

Solide blanc F = 28-29° Eb_{0,4} = 108° Eb_{0,6-0,7} = 113-115°

Analyse: C₁₀H₁₄O₂; Calc. % : C 72,26 H 8,49
Tr : 72,40 8,27

Littérature (385) : F = 29° Eb₅ = 123°

dodécyne-6 dione-3,10 C₁₂H₁₈O₂



A partir de 40 g (0,118 mole) de dicarbéthoxy-4,9 dodécyne-6 dione-3,10 brute, on recueille 8 g (0,041 mole) de dodécyne-6 dione-3,10.

Rendement: 34,8 %

Solide blanc F = 32-35° Eb_{0,1} = 121-123°

Analyse: C₁₂H₁₈O₂; Calc. % : C 74,19 H 9,34
Tr : 73,38 9,43

dinitro-2,4 phénylhydrazone

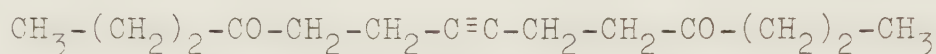
C₂₄H₂₆O₈N₈

solide jaune orangé F = 210-212° (alcool-acétate d'éthyle)

Analyse: C₂₄H₂₆O₈N₈; Calc. % : C 51,98 H 4,72 N 20,20
Tr : 52,06 4,74 20,09

tétradécyne-7 dione-4,11

C₁₄H₂₂O₂



A partir de 45 g (0,123 mole) de dicarboéthoxy-5,10 tétradécyne-7 dione-4,11 brute, on recueille 12 g (0,054 mole) de tétradécyne-7 dione-4,11.

Rendement: 44 %

solide blanc Eb_{0,08} = 130-132° Eb_{0,8} = 145-149°

Analyse: C₁₄H₂₂O₂; Calc. % : C 75,63 H 9,97
Tr : 74,67 9,67

dinitro-2,4 phénylhydrazone

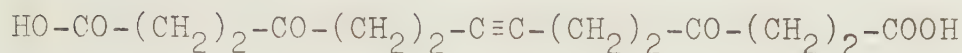
solide rouge orangé F = 175° (alcool-acétate d'éthyle)

Analyse: C₂₆H₂₈O₈N₈; Calc. % : C 53,76 H 4,83 N 19,31
Tr : 53,84 5,23 18,85

Spectre IR N°15: dans CCl₄

2230 cm⁻¹ et 2290 cm⁻¹ : C≡C bandes faibles

1705 cm⁻¹ : C=O bande très intense

6°/ DICETONES γ -ACETYLENIQUES POSSEDANT DEUX FONCTIONS ACIDE.dione-4,11 tétradécyne-7 dioïque

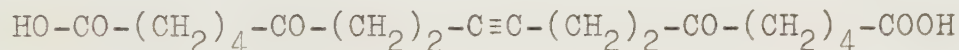
A partir de 68 g (0,141 mole) de dicarbéthoxy-5,10 dione-4,11 tétradécyne-7 dioate d'éthyle brut, on recueille après élimination de l'éther 21 g (0,075 mole) de dione-4,11 tétradécyne-7 dioïque.

Rendement: 53 %.

Solide blanc: F = 155-157° (eau)

Analyse: $C_{14}H_{18}O_6$; Calc. % : C 58,85 H 6,38
Tr : 58,97 6,36

Indice d'acide: th: 282
tr = 279

dione-6,13 octadécyne-9 dioïque

A partir de 64 g (0,119 mole) de dicarbéthoxy-7,12 dione-6,13 octadécyne-9 dioate d'éthyle, on recueille après élimination de l'éther 15 g (0,044 mole) de dione-6,13 octadécyne-9 dioïque.

Rendement: 37,5 %

Solide blanc F = 150-151° (eau)

Analyse: $C_{18}H_{26}O_6$ Calc. % : C 63,88 H 7,74
Tr : 63,72 7,90

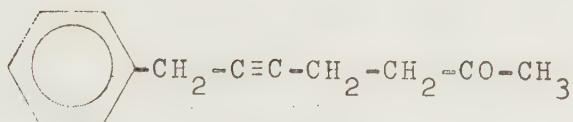
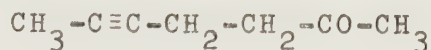
Indice d'acide th = 338
tr = 335

- C H A P I T R E V I I -

REDUCTION DE CETONES γ -ACETYLENIQUES EN VUE DE LA PREPARATION D'ALCOOLS SECONDAIRES et TERTIAIRES γ -ACETYLENIQUES

A. PARTIE THEORIQUE

Nous avons réduit les cétones suivantes :



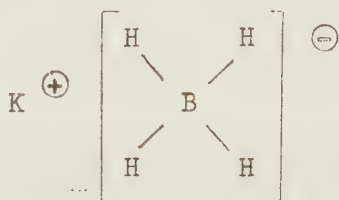
d'une part par l'hydroborure de potassium, d'autre part par les organomagnésiens.

1) La réduction des cétones en alcools secondaires est une opération très facile qui peut se faire par voie catalytique sur Ni Raney, Pt ou par l'hydrogène naissant obtenu par l'action du sodium sur l'alcool (417), du zinc sur les alcalis (418), par l'amalgame de magnésium (419), d'aluminium (420), de sodium (421), enfin par l'alcool isopropylique et l'isopropylate d'aluminium (422)(423)(424). C'est la méthode de MERWEIN et PONNDORF.

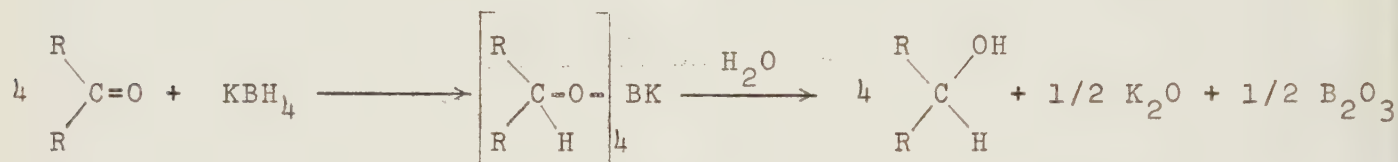
La réduction des cétones par l'hydrobure de potassium a été proposée par SCHLESINGER (412), CHAIKIN et BROWN (413) qui ont étudié de façon approfondie ce mode de réduction. Ils ont vérifié que le groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones était réduit sans que ne le soient les autres fonctions présentes (acides, esters, liaisons multiples).

Cette propriété de sélectivité présente un avantage vis-à-vis de l'hydrure double de lithium et d'aluminium. De plus la réduction par les hydrobures peut se faire en présence d'eau.

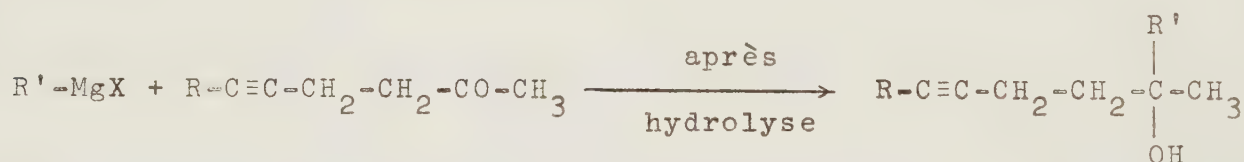
L'hydroborure présente un fort caractère ionique (414), vérifié par spectrographie IR (415) (416).



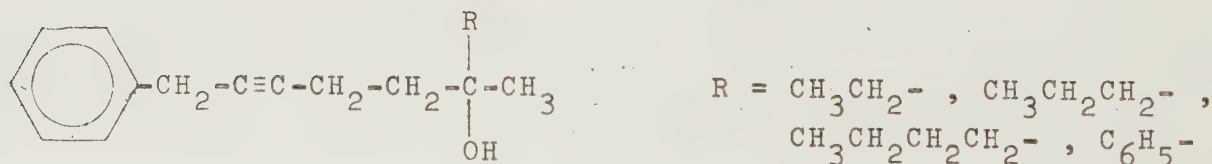
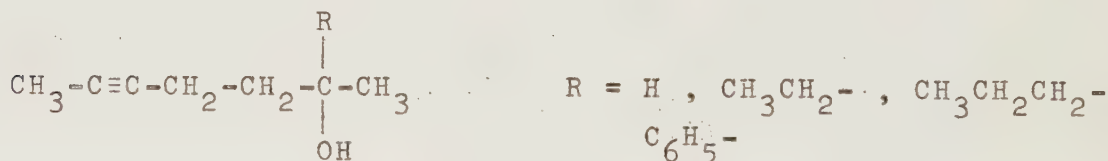
La réaction de réduction sera donc favorisée par un solvant ionisant dans lequel l'hydroborure sera soluble.



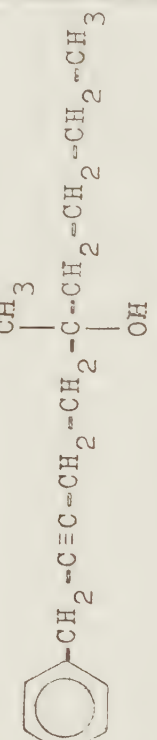
2) L'action des composés organomagnésiens mixtes sur les cétones acétyléniques conduit normalement aux alcools tertiaires γ -acétyléniques.



Nous avons préparé les alcools suivants:



Composé de départ	Composé isolé	Formule brute	Rendement
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	heptyne-5 ol-2 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	80 %
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	méthyl-3 octyne-6 ol-3 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	65 %
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	méthyl-4 nonyne-7 ol-4 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	65 %
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	phényl-2 heptyne-5 ol-2 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	53 %

Composé de départ	Composé isolé	Formule brute	Rendement
 $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	méthyl-3 phényl-8 octyne-6 ol-3  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$	67 %
 $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	méthyl-4 phényl-9 nonyne-7 ol-4  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$	57 %
 $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	méthyl-5 phényl-10 décayne-8 ol-5  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$	56 %
 $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	diphényl-2,7 heptyne-5 ol-2  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$	71,7 %

B. PARTIE EXPERIMENTALE

1°/ REDUCTION PAR L'HYDROBORURE DE POTASSIUM.

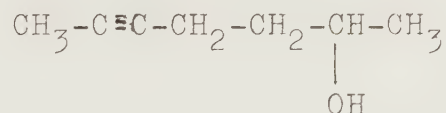
MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant ascendant on place une solution de 0,1 mole de cétone dans 50 ml de méthanol. On ajoute en plusieurs fois 0,1 mole de KBH_4 . La réaction démarre instantanément et se traduit par une vive effervescence et le reflux du méthanol. On laisse 24 heures à température ordinaire, en agitant de temps en temps.

On verse le milieu réactionnel dans 100 ml d'eau acidifiée par de l'acide chlorhydrique. On extrait plusieurs fois à l'éther. Les couches étherées réunies sont lavées à l'eau et séchées sur carbonate de potassium. Après élimination de l'éther à pression ordinaire, le résidu est distillé sous pression réduite.

RESULTS.

heptyne-5 ol-2



A partir de 11 g (0,1 mole) d'heptyne-5 one-2, on recueille 9 g (0,08 mole) d'heptyne-5 ol-2.

Rendement: 80 %

Liquide jaune Eb₁₄₋₁₅ = 79-80°

$$n_D^{25} = 1,4547 \quad d_{25}^{25} = 0,917 \quad d_4^{25} = 0,915$$

Analyse: $C_7H_{12}O$;	Calc. %:	C	74,95	H	10,78
	Tr	:	74,72		10,71

Le spectre IR montre l'absence totale de la cétone de départ.

phényluréthane

cristaux blancs

F = 61-61,5

analyse: $C_{14}H_{17}O_2N$;

Calc. %:

C 72,70

H 7,41

N 6,06

Tr :

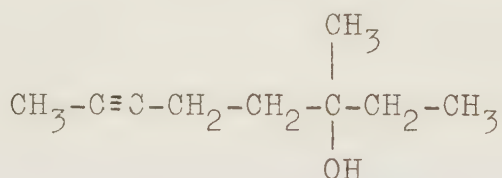
72,83

7,39

6,06

2°/ REDUCTION PAR UN ORGANOMAGNESIEN.MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 500ml muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une boule à brome de 250 ml, on place 2,4 g (0,1 atome-gramme) de magnésium et 50 ml d'éther anhydre. On ajoute progressivement une solution de 0,1 mole d'halogénure d'alcyle ou d'aryle dans 50 ml d'éther anhydre. Après disparition du magnésium, on ajoute lentement 0,09 mole de la cétone à réduire, puis on chauffe pendant 1 heure à reflux au bain marie. Après refroidissement le milieu réactionnel est hydrolysé à 0° par de l'acide sulfurique dilué. Après décantation de la couche étherée, la couche aqueuse est extraite à l'éther. Les couches étherées réunies sont lavées à l'eau et séchées sur carbonate de potassium. On élimine l'éther à pression ordinaire, puis le résidu est distillé sous pression réduite.

méthyl-3 octyne-6 ol-3

A partir de 11 g (0,1 mole) d'heptyne-5 one-2, on recueille 9,1 (0,065 mole) de méthyl-3 octyne-6 ol-3.

Rendement: 65 %

Liquide jaune

Eb_{I4} = 91-92° $n_D^{25} = 1,4602$ $d_{25}^{25} = 0,897$ $d_4^{25} = 0,895$

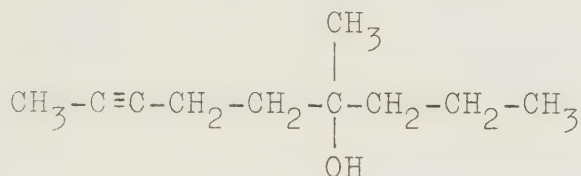
Analyse: $C_9H_{16}O$; Calc. % : C 77,09 H 11,50
Tr : 76,34 11,49

phényluréthane $C_{16}H_{21}O_2N$

cristaux blancs F = 91°

Analyse: $C_{16}H_{21}O_2N$; Calc. %: C 74,10 H 8,16 N 5,40
Tr : 74,08 8,05 5,43

méthyl-4 nonyne-7 ol-4 $C_{10}H_{18}O$



A partir de 11 g (0,1 mole) d'heptyne-5 one-2, on recueille 10 g (0,065 mole) de méthyl-4 nonyne-7 ol-4.

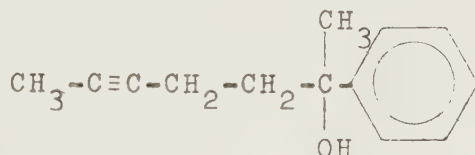
Rendement: 65 %

Liquide jaune $Eb_{12-13} = 100-102^\circ$

$n_D^{23} = 1,4596$ $d_{25}^{25} = 0,899$ $d_4^{25} = 0,896$

Analyse: $C_{10}H_{18}O$; Calc. %: C 77,86 H 11,76
Tr : 77,53 11,43

phényl-2 heptyne-5 ol-2 $C_{13}H_{16}O$



A partir de 18 g (0,16 mole) d'heptyne-5 one-2, on recueille 16 g (0,085 mole) de phényl-2 heptyne-5 ol-2.

Rendement: 53 %

Liquide jaune pâle $Eb_{16} = 150^{\circ}$ $Eb_{26} = 156-159^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5344$ $d_{25}^{25} = 1,014$ $d_4^{25} = 1,011$

Analyse: $C_{13}H_{16}O$; Calc. % : C 82,93 H 8,57
Tr : 82,99 8,41

Spectre IR N°18: sur produit pur

3470 cm^{-1} : OH bande très intense

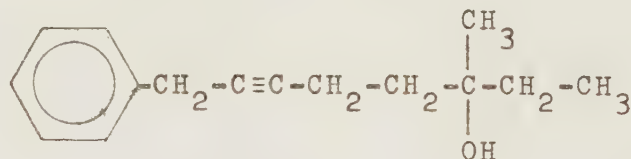
1950 cm^{-1} : C=C=C bande très faible

phényluréthane $C_{20}H_{21}O_2N$

cristaux blancs: F = 95-96°

Analyse : $C_{20}H_{21}O_2N$; Calc. % : N 4,56
Tr : 4,79

méthyl-3 phényl-8 octyne-6 ol-3 $C_{15}H_{20}O$



A partir de 25 g (0,134 mole) de phényl-7 heptyne-5 one-2, on a cueille 17 g (0,09 mole) de méthyl-3 phényl-8 octyne-6 ol-3.

Rendement: 67 %

Liquide jaune $Eb_{0,1} = 129^{\circ}$ $Eb_{0,2} = 133^{\circ}$ $Eb_{0,6} = 139-14$

$n_D^{25} = 1,5280$ $d_{25}^{25} = 0,991$ $d_4^{25} = 0,988$

Analyse: $C_{15}H_{20}O$; Calc. %: C 83,28 H 9,32
 Tr : 82,56 8,92

Spectre IR N°19 : sur produit pur

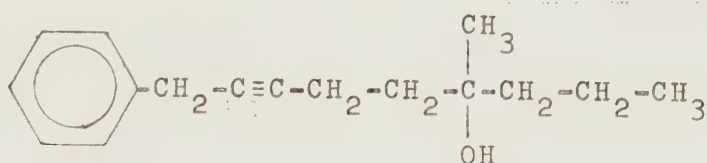
3400-3440 cm^{-1} : OH bande très intense

2230 cm^{-1} et 2280 cm^{-1} : $C\equiv C$ bandes très faibles

1945 cm^{-1} : $C=C=C$ bande très faible

méthyl-4 phényl-9 nonyne-7 ol-4

$C_{16}H_{22}O$



A partir de 18,6 g (0,1 mole) de phényl-7 heptyne-5-one-2, on recueille 13 g (0,057 mole) de méthyl-4 phényl-9 nonyne-7 ol-4.

Rendement: 57%

Liquide jaune $Eb_{0,2} = 137-138^\circ$ $Eb_{0,5} = 145-146^\circ$ $Eb_1 = 153-155^\circ$

$n_D^{25} = 1,5230$ $d_{25}^{25} = 0,983$ $d_4^{25} = 0,980$

Analyse: $C_{16}H_{22}O$; Calc. %: C 83,43 H 9,63
 Tr : 82,84 9,32

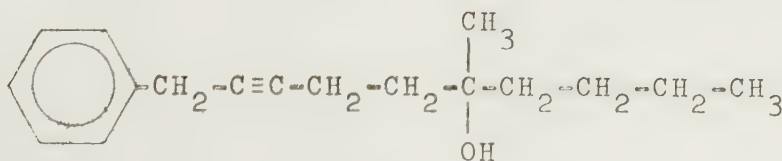
Spectre IR: 3400 cm^{-1} : OH bande très intense

2230 cm^{-1} : $C\equiv C$ bande très faible

1945 cm^{-1} : $C=C=C$ bande très faible

méthyl-5 phényl-10 décynes-8 ol-5

$C_{17}H_{24}O$



A partir de 27 g (0,145 mole) de phényl-7 heptyne-5 one-2, on recueille 17,5 g (0,081 mole) de méthyl-5 phényl-10 décynes-8 ol-5.

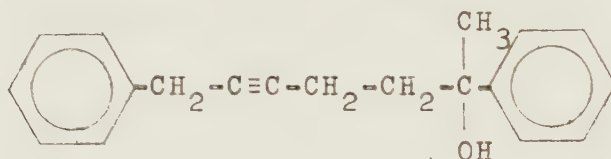
Rendement: 56 %

Liquide jaune pâle $Eb_{0,6} = 154^{\circ}$ $Eb_1 = 159-161^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5205$ $d_{25}^{25} = 0,971$ $d_4^{25} = 0,969$

Analyse: $C_{17}H_{24}O$; Calc. % : C 83,55 H 9,90
Tr : 83,60 9,83

diphényl-2,7 heptyne-5 ol-2 $C_{19}H_{20}O$



A partir de 27 g (0,145 mole) de phényl-7 heptyne-5 one-2, on recueille 27,5 g (0,104 mole) de diphényl-2,7 heptyne-5 ol-2.

Rendement: 71,7 %

Liquide jaune $Eb_{0,08} = 167-168^{\circ}$ $Eb_{0,1} = 170-172^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5710$ $d_{25}^{25} = 1,062$ $d_4^{25} = 1,059$

Analyse: $C_{19}H_{20}O$, Calc. % : C 86,32 H 7,63
Tr : 86,38 7,71

Spectre IR: 3440 cm^{-1} : OH bande très intense

2230 cm^{-1} }
 2285 cm^{-1} } C≡C bandes faibles

1945 cm^{-1} : C=C=C bande très faible

CYCLISATION DE CÉTONES γ -ACÉTYLÉNIQUES DISUBSTITUÉES

EN COMPOSÉS FURANNIQUES

A. PARTIE THÉORIQUE

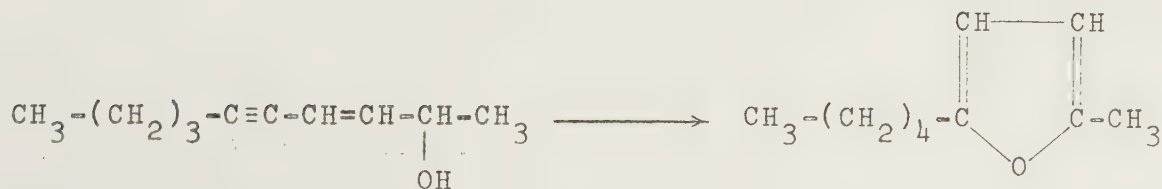
Les composés carboxylés ou carbonylés γ -éthyléniques se cyclisent par chauffage avec H_2SO_4 30 % en composés furanniques (425).



GELIN (426) cyclise l'hexyne-1 one-5 en diméthyl-2,5 furanne par distillation lente sur H_3PO_4 à 85 %.

SCHULTE (427) isomérisé des cétones γ -acétyléniques vraies en composés furanniques par distillation sur carbonate de zinc.

HEILBRON et ses collaborateurs (428) cyclisent des alcools secondaires γ -acétyléniques par distillation sur H_2SO_4 en présence de Hg_2SO_4 .



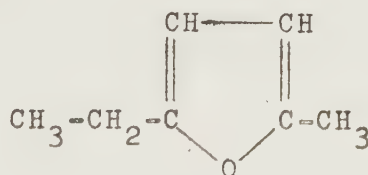
B. PARTIE EXPERIMENTALE

MODE OPERATOIRE GENERAL

Dans un ballon de Claisen de 30 ml on place 0,5 ml de H_3PO_4 à 85 % et 0,05 mole du composé à cycliser. Le mélange est chauffé progressivement avec un bain d'huile, et le chauffage est maintenu tel que le composé furannique formé distille très lentement.

RESULTATS.

méthyl-2 éthyl-5 furanne



A partir de 5 g d'heptyne-5 one-2, on recueille 3 g de méthyl-2 éthyl-5 furanne.

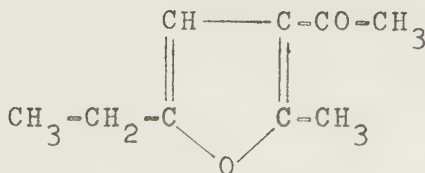
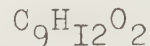
Rendement: 60 %

Liquide incolore $Eb_{743} = 112-113^\circ$

Littérature (429): $Eb_{760} = 117-118^\circ$

$n_D^{23} = 1,4402$ Littérature (429): $n_D^{18} = 1,4400$

acétyl-3 éthyl-5 méthyl-2 furanne



A partir de 12 g d'acétyl-3 heptyne-5 one-2, on recueille 7 g d'acétyl-3 éthyl-5 méthyl-2 furanne.

Rendement: 56,6 %

Liquide jaune qui s'altère très rapidement à l'air.

$E_b_{17-18} = 102-104^\circ$ $n_D^{25} = 1,4878$

Semicarbazone $C_{10}H_{15}O_2N_3$

cristaux blancs jaunâtres $F = 190-191^\circ$

Analyse:	$C_{10}H_{15}O_2N_3$;	Calc. % :	C	20,08	H	57,40	N	7,23
		Tr	:	20,04		57,45		7,45

Dinitro-2,4 phénylhydrazone $C_{15}H_{16}O_5N_4$

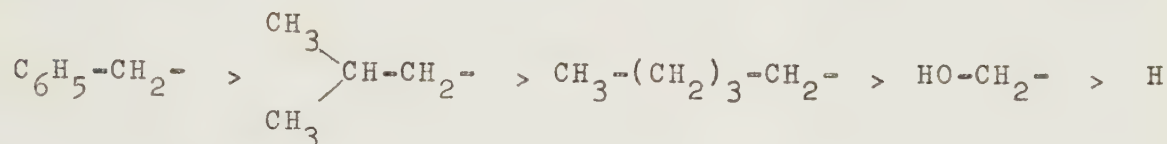
cristaux rouges sombres $F = 201-202^\circ$

Analyse:	$C_{15}H_{16}O_5N_4$;	Calc. % :	C	54,21	H	4,85	N	16,86
		Tr	:	54,26		4,84		16,78

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

- 1°) A partir d'alcools primaires α -acétyléniques disubstitués du type $R-C\equiv C-CH_2-OH$ nous avons préparé avec d'excellents rendements les halogénures correspondants $R-C\equiv C-CH_2X$ où X est un atome de chlore ou un atome de brome.
- 2°) Dans la série des chlorures, nous avons précisé l'influence du radical R sur la mobilité de l'atome de chlore, en étudiant d'une part la cinétique de la réaction de substitution de l'atome de chlore par un atome d'iode et d'autre part, la réduction polarographique de ces chlorures.

Les deux méthodes nous ont conduits à des résultats analogues qui nous permettent la classification suivante de nos radicaux R en fonction de la réactivité du chlorure:



- 3°) Le bromo-1 phényl-4 butyne-2 par condensation en milieu alcoolique avec la n-butylamine, l'aniline, la morpholine, la pipéridine et la pyrrolidine, nous a conduits avec d'excellents rendements aux amines acétyléniques correspondantes. Ces composés nous ont ensuite permis d'accéder facilement, par hydrogénation catalytique, aux amines cis-éthyléniques et aux amines saturées correspondantes.

Une étude détaillée du pK_H de ces amines dans divers milieux hydro-méthanoliques nous a montré que le pK_H variait linéairement avec la composition volumique du solvant.

L'introduction d'une double liaison dans la chaîne hydrocarbonnée, en α de l'atome de carbone qui porte le groupement aminé, a pour effet de diminuer assez sensiblement le pK_H par rapport à l'amine correspondante saturée, de l'ordre de 0,5 unité de pK .

La triple liaison étant plus électrophile que la double liaison, provoque, dans la même position, un abaissement plus marqué du pK_H , de l'ordre de 1,7 à 1,9 unité de pK .

Ces influences sont moins sensibles dans la série de l'aniline, pour laquelle nous avons enregistré respectivement une diminution du pK_H de 0,25 et 1,2 unité de pK .

- 4°) La condensation du bromo-1 phényl-4 butyne-2 en présence de zinc avec des aldéhydes et des cétones nous a conduits normalement et avec de bons rendements aux alcools β -acétyléniques correspondants.
- 5°) Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation des acétaals β -acétyléniques, en condensant le bromo-1 propyne-2, le bromo-1 butyne-2, le bromo-1 méthyl-5 hexyne-2 et le bromo-1 phényl-4 butyne-2 avec l'orthoformiate d'éthyle en présence de zinc.
- 6°) La condensation des halogénures primaires α -acétyléniques avec des composés possédant un groupement méthylène actif nous a permis de préparer:
- des diesters α - alcoylés par une chaîne acétylénique
 - des nitriles α - alcoylés par une chaîne acétylénique
 - des esters d'acides β -cétoniques α -alcoylés par une chaîne acétylénique
 - des esters γ -acétyléniques
 - des acides γ -acétyléniques
 - des cétones γ -acétyléniques
 - des dicétones γ -acétyléniques
 - des cétones γ -acétyléniques possédant une fonction alcool ou une fonction acide
 - des dicétones γ -acétyléniques possédant deux fonctions acides
 - des alcools secondaires et tertiaires γ -acétyléniques.

La spectrographie infra-rouge nous a permis de déceler dans la quasi totalité de nos composés acétyléniques la présence en très faible proportion d'une structure allénique, caractérisée par une faible absorption vers 1950 cm^{-1} .

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE NOS COMPOSES

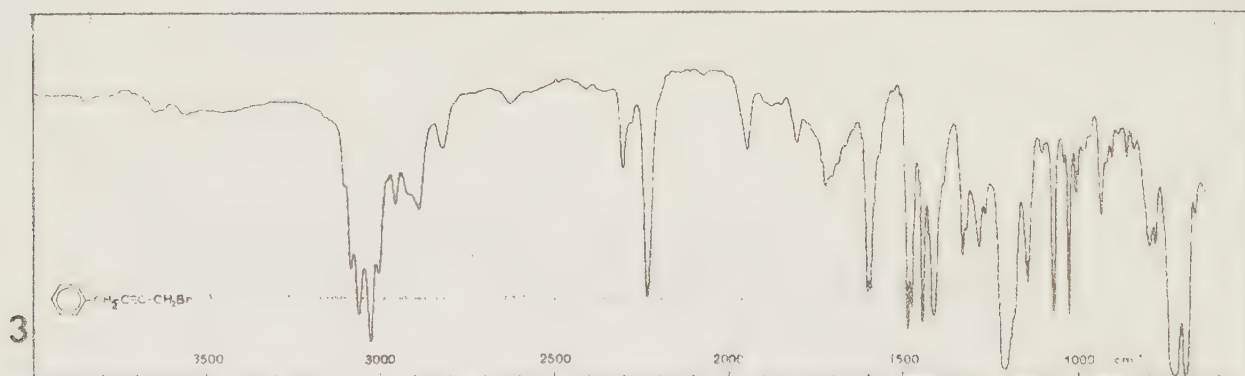
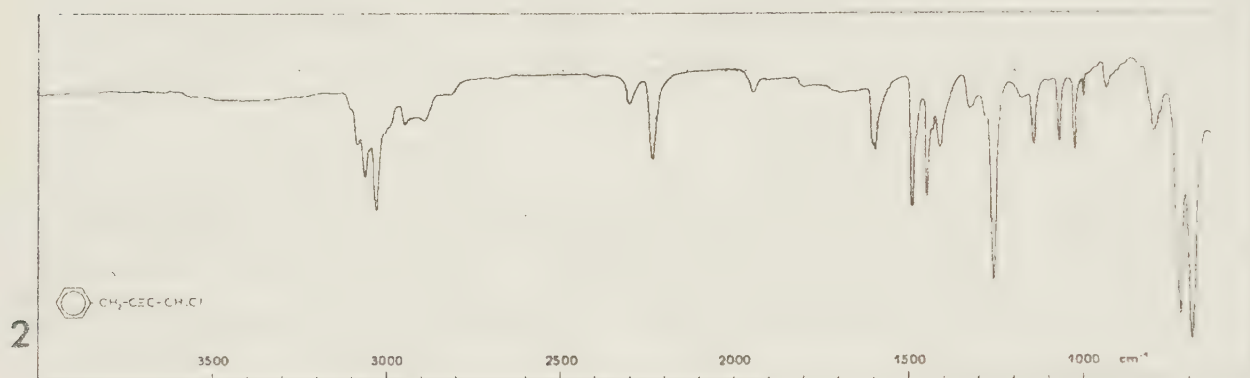
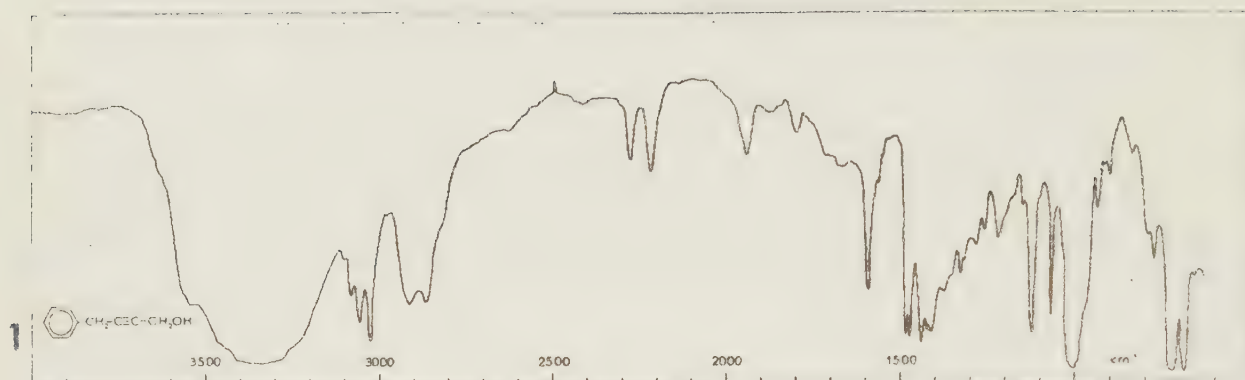
- Les températures sont données sans correction.
- Les points de fusion sont pris au microscope à platine chauffante.

SPECTRES D' ABSORPTION DANS L' INFRA - ROUGE

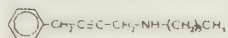
- Nous avons réuni dans les pages suivantes les spectres d'absorption des principaux types de composés que nous avons préparés.
- Ces spectres ont été obtenus sur spectrographe PERKIN-ELMER 221.
- Les nombres d'ondes sont en cm^{-1} en abscisse.
- La transmission en % est en ordonnée (100 % de transmission vers le haut, 0 % vers le bas).

SPECTRES DE RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

- Ces spectres ont été obtenus sur un appareil VARIAN A 60.
- En abscisse, on lit les déplacements chimiques δ (en ppm), par rapport au TMS (tétraméthyl-silanne).



4



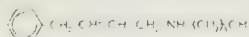
3500 3000 2500 2000 1500 1000 cm^{-1}

5



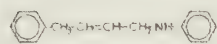
3500 3000 2500 2000 1500 1000 cm^{-1}

6



3500 3000 2500 2000 1500 1000 cm^{-1}

7



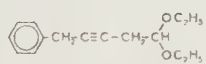
3500 3000 2500 2000 1500 1000 cm^{-1}

8



3500 3000 2500 2000 1500 1000 cm^{-1}

9

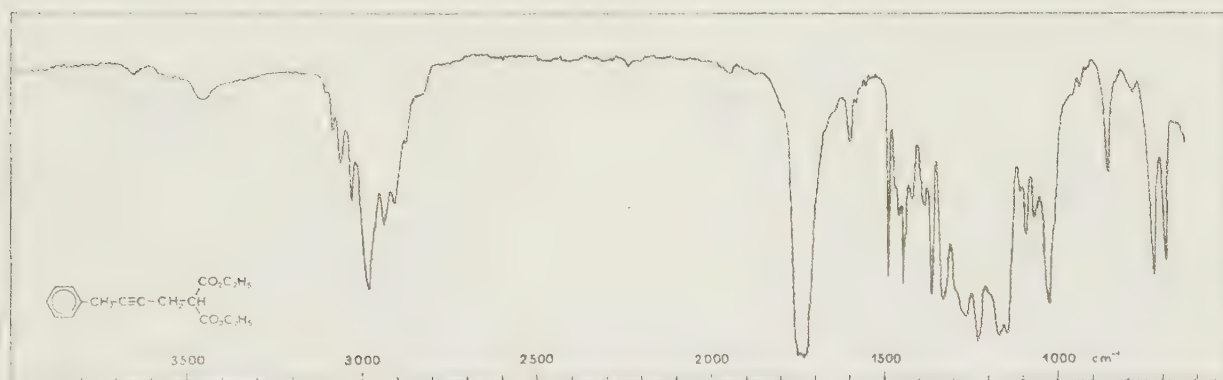


3500 3000 2500 2000 1500 1000 cm^{-1}

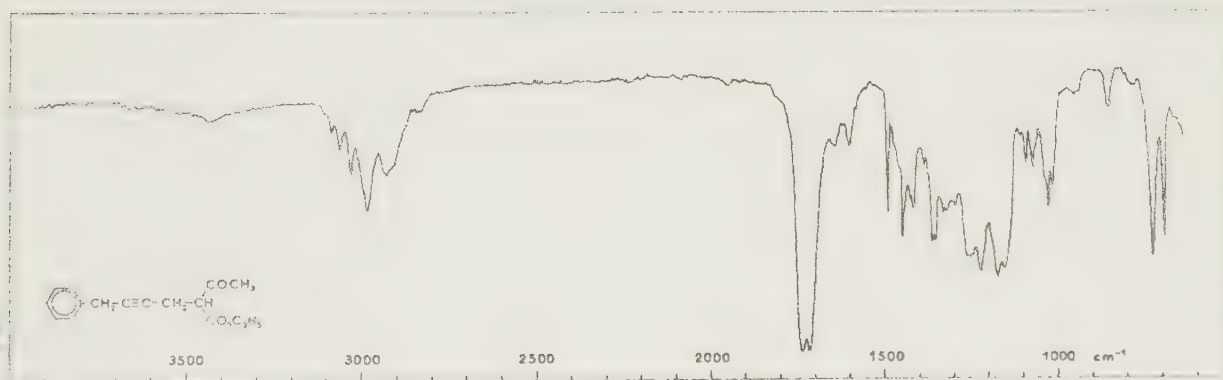
10



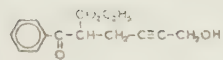
11



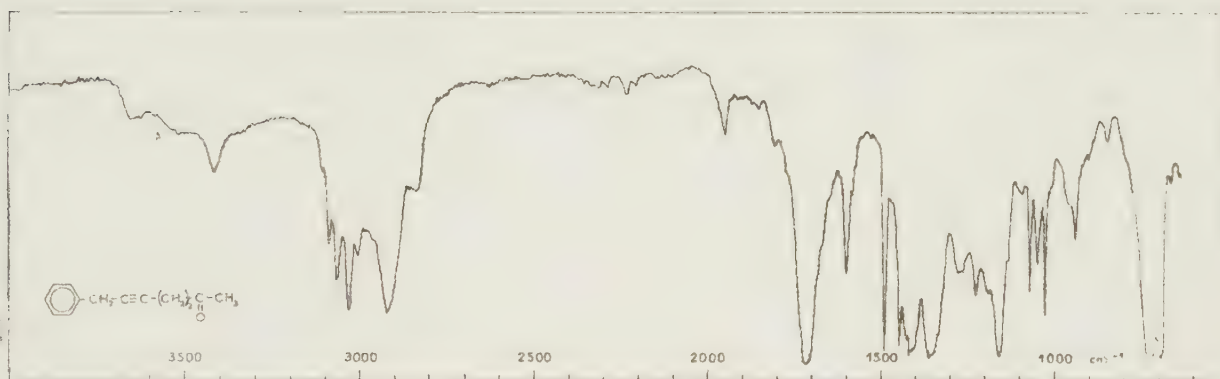
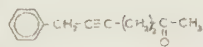
12



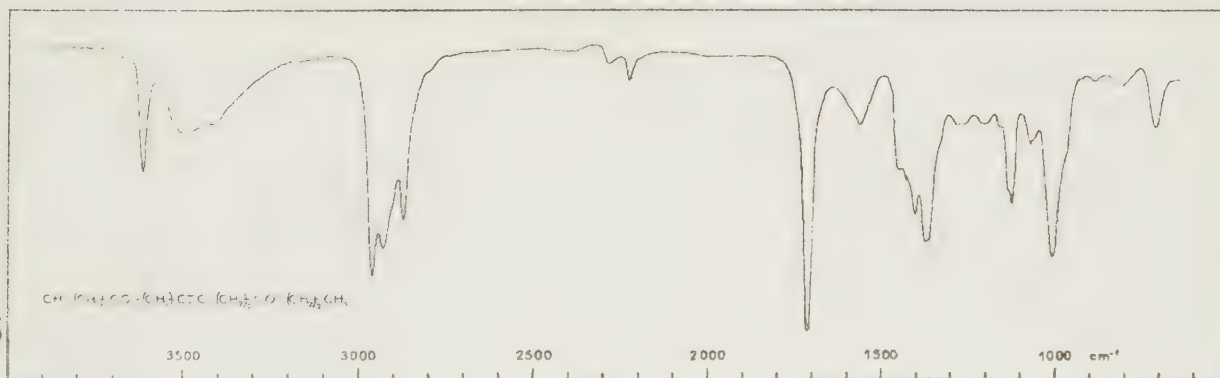
13



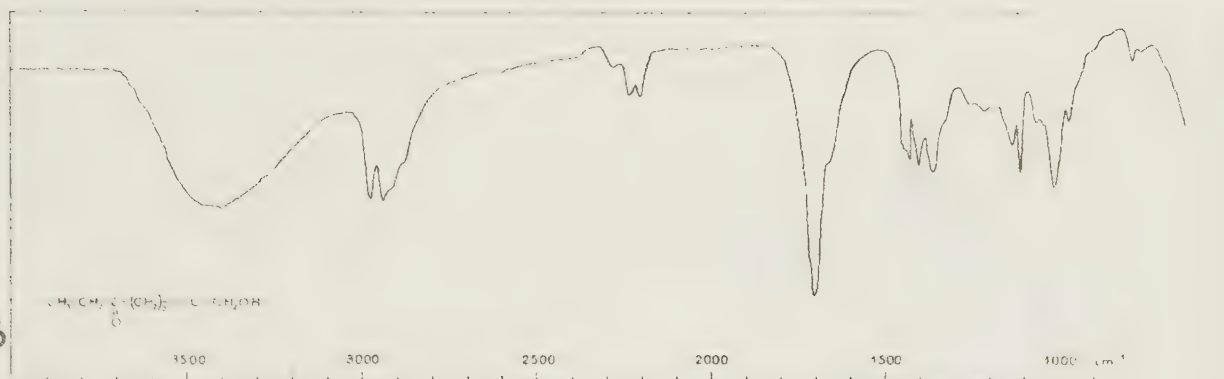
14



15



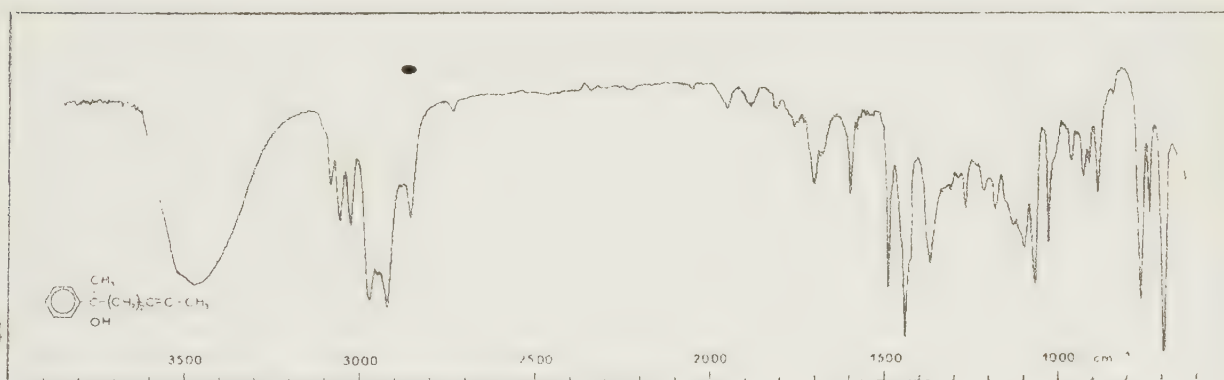
16



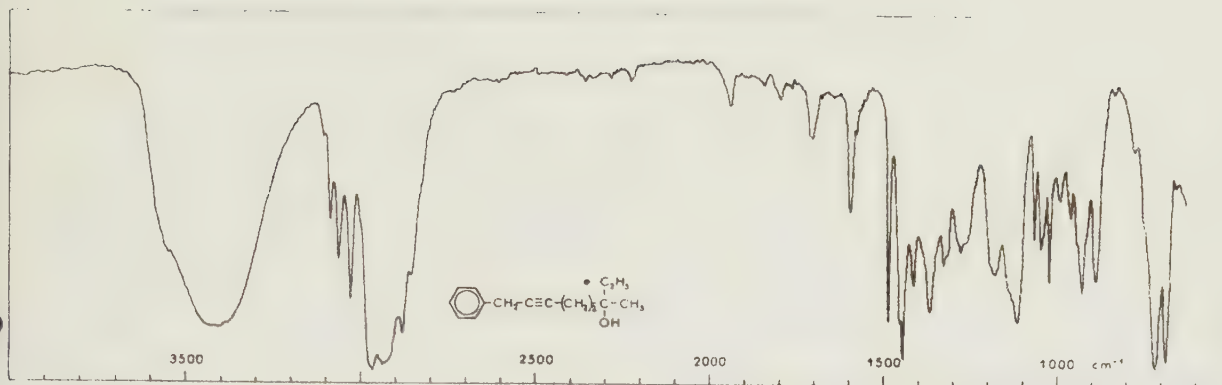
17



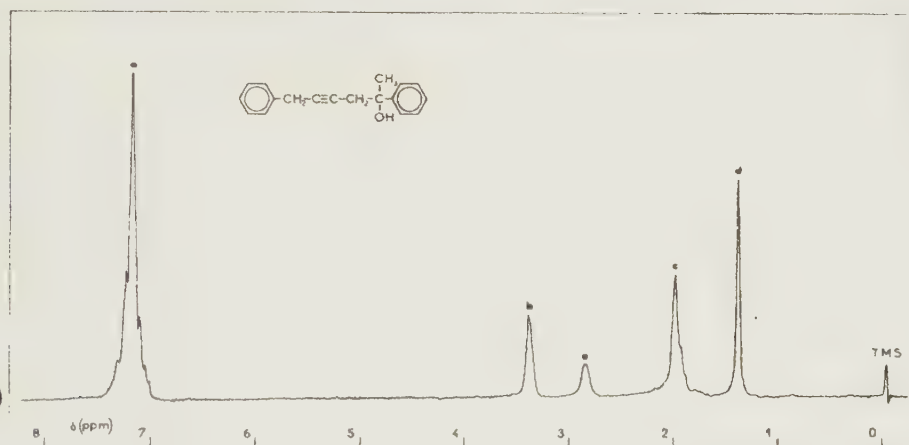
18



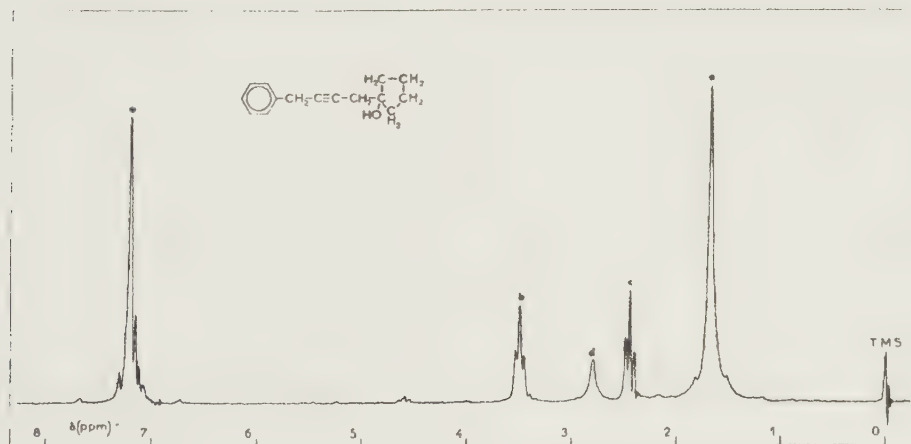
19



20



21



- B I B L I O G R A P H I E -

- (1) M.YVON, Compt.rend., 1925, 180, 748-749
- (2) K.E.SCHULTE et K.P.REISS, Chem.Ber., 1954, 87, 964-70
- (3) G.SMETS, Acad.Roy.Belg., Class.Sci., Mèm.Collection, 1947,(8),21,
3-72
- (4) P.S.ASHWORTH, G.H.WHITHAM et M.C.WHITING, J.chem.Soc., 1957,
4633-40
- (5) L.F.HATCH et P.S.HUDSON, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 2005-6
- (6) L.F.HATCH et V.CHIOLA, J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 360-2
- (7) L.F.HATCH et NESBITT, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 727-30
- (8) M.S.SCHECHTER et F.B.LA FORGE, U.S., 2,574,500, Nov.13 (1951)
- (9) M.DOHNAL et M.HUDLICKY, Chem.Listy, 1951, 45, 452-3
- (10) S.H.HARPER, L.CROMBIE, R.E.STEDMAN et D.THOMPSON, J.chem.Soc.,
1950, p.3552; 1951, 2445-9
- (11) M.S.SCHECHTER, N.GREEN et F.B.LA FORGE, J.amer.chem.Soc., 1952,
74, 4902-6
- (12) M.G.ETTLINGER et J.E.HADKINS, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 1831-6
- (13) M.BERTHELOT, Ann.chim.Phys., 1866,(4), 9, p.402
- (14) C.MATIGNON, Compt.rend., 1897, 124, p.775
- (15) O.ERNST et O.NICODEMUS, Brevet allemand, 494-575, 21 Nov.1926
- (16) H.MOISSANT, Compt.rend., 1898, 127, p.911; 1903, 136, p.1217
- (17) T.H.VAUGHN, G.F.HENNION, R.VOGT et J.A.NIEUWLAND, J.org.Chem.
1937, 2, p.1
- (18) T.F.RUTLEDGE, J.org.Chem., 1957, 22, p.649
- (19) T.F.RUTLEDGE, J.org.Chem., 1959, 24, p.840
- (20) J.F.NORMANT, Bull.Soc.chim.France, 1965, 859-861
- (21) B.A.S.F., D.R.P., 1042584 (1954)
- (22) B.A.S.F., Ger.944-311 (1956); U.S.P. 2848520 (1958)
- (23) MOUREU et DELANGE, Bull.Soc.chim.France, 1901, 25, 708-738
1902, 27, p.374
1904, 31, 1327-1332
- (24) L.F.HATCH, H.D.WEISS et T.PINGLI, J.org.Chem., 1961, 26, 61-5

- (25) K.E.SCHULTE et W.ENGELHARDT, Arch.Pharm., 1954,287,495-7
- (26) P.D.BARTLETT et L.J.ROSEN, J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 543-6
- (27) NAZAROV et TORGOV, Bull.Acad.sci.URSS, Classe sci.chim.,1941,
499-519
- (28) NEWMAN et WOTIZ, J.amer.chem.Soc., 1943, 71, 1292-7
- (29) J.GUEST, J.amer.chem.Soc., 1925,47,860-3
- (30) G.DUPONT, Ann.Chim.,1913,(8),30, 485-687
- (31) IOTSITCH, T.Russ.Phys.Chem.Soc., 1906,38, 252-3
- (32) H.B.HENBEST, E.R.H.JONES et I.M.S.WALLS, J.chem.Soc.,1950,3646-
- (33) R.G.JONES et M.I.MANN, J.amer.chem.Soc.,1953,75, p.4050
- (34) G.DUPONT, R.DULOU et G.LEFEBVRE, Bull.Soc.chim.France, 1954,816
- (35) J.M.CONIA, Bull.Soc.chim.France, 1955, 1449-52
- (36) J.R.JOHNSON, T.L.JACOBS et A.M.SCHWARTZ, J.amer.chem.Soc.,1938,
60,1882-5
- (37) T.L.JACOBS, R.CRAMEER et F.T.WEISS, J.amer.chem.Soc.,1940,62,
p.1849
- (38) J.D.THORN, G.F.HENNION et J.A.NIEUWLAND, J.amer.chem.Soc.,1936,
58, p.796
- (39) A.J.RACHLIN, N.WASYLIN et N.W.GOLBERG, J.org.Chem.,1961,26,p.26
- (40) W.M.GOLDBERG et A.J.RACHLIN, U.S.Pat. 2934570, 11-12-1958/26-4-
1960
- (41) A.W.JOHNSON, J.chem.Soc.,1946,1009-14
- (42) A.W.JOHNSON, I.C.I.Brit.,595, 539,Déc.8, 1947
- (43) A.VALETTE, Ann.chim., 1948,(12),3,644-78
- (44) R.Y.LEVINA, Y.S.SHABAROV et V.R.SKVARCHENKO, Zhur.Obshchei Khim
(J.Gen.Chem.), 1950,20, p.294
- (45) M.M.FRASER et R.A.RAPHAEL, J.chem.Soc.,1952,226-8
- (46) V.R.SKVARCHENKO, Uchenye Zapiski Moskov Gosundarst Univ.im. M.V
Lomonsova No 131,167-248 (1950)
- (47) J.COLONGE et G.POILANE, Compt.rend., 1954,238,117-19
- (48) J.COLONGE et G.POILANE, Bull.Soc.chim.France, 1955, 499-501
- (49) K.IMAI, J.Pharm.Soc.Japon, 1956, 76, 405-8
- (50) W.REPPE, Ann., 596, 38-79
- (51) J.N.ASHLEY et R.D.MAC DONALD, J.chem.Soc.,1957,1668-71
- (52) F.L.M.PATTISON et J.J.NORMAN, J.amer.chem.Soc.,1957,79, 2311-16
- (53) D.LUDSTECK et H.PASEDACH, Ger.1,074,567,Féb.4,1960(Cl.12_o)
- (54) N.SAMPEI et Y.ENDO, Takamine Kenkyusho Nempo, 1959,11,41-2

- (55) M.F.SHOSTAKOVSKII et A.K.KHOMENKO, Izvest.Akad.Nauk.SSSR, Otdel
Khim.Nauk, 1960, 1098-103
- (56) D.LUSDTECK, G.NEUBAUER, H.PASEDACH et M.SEEFLDER, Ger.1, 133,
716 (Cl.126), July 26, 1962, Appl.Nov.26, 1960
- (57) I.IWAI et K.TOMITA, Chem.Pharm.Bull.(Tokyo), 1961, 9, 976-9
- (58) G.DUPONT, R.DULOU et G.LEFEBVRE, Bull.Soc.chim.France, 1954, 816-20
- (59) W.J.BAILEY et E.FUJIWARA, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 165-6
- (60) J.COLONGE et G.DESCOTES, Bull.Soc.chim.France, 1959, 815-16
- (61) G.DUPONT, R.DULOU et G.LEFEBVRE, Bull.Soc.chim.France, 1954, 653-5
- (62) L.F.HATCH et V.CHIOLA, J.amer.chem.Soc., 1951, 73, p.361
- (63) B.A.S.F., Ger. 821, 207, 15 Nov. 1951
- (64) D.H.WOLF, Dors.chem.Ca., U.S., 2, 926, 204, 23 Fév. 1960
- (65) H.D.ANSPON, Gl.Aniline et Film Corp., U.S., 2, 683, 179, 6 jul. 1944
- (66) G.F.HENNION et K.W.NELSON, J.amer.chem.Soc., 1957, 79, p.2142
- (67) R.F.MONROE, U.S., 3, 009, 967, 21 Nov. 1961
- (68) J.COLONGE et R.GELIN, Bull.Soc.chim.France, 1954, p.208
- (69) P.J.ASHWORTH, G.H.WHITHAM et M.C.WHITING, J.chem.Soc., 1957, 4628-33
- (70) A.D.PETROV et G.I.NIKISHIN, Doklady Akad.Nauk.SSSR, 1953, 93,
1049-52
- (71) H.NORMANT et P.PERRIN, Bull.Soc.chim.France, 1957, 6, 801-803
- (72) I.MARSZAK et R.EPSZTEIN, Bull.Soc.chim.France, 1956, 1, 160-162
- (73) I.MARSZAK et R.EPSZTEIN, Comp.rend. 1955, 240, p.283
Bull.Soc.chim.France, 1956, 1, 158-160
- (74) E.MICHEL et C.TROYANOWSKI, Comp.rend., 1964, 258, 3048-50
- (75) M.DOHNAL et M.HUDLICKY, Chem.Listy, 1951, 45, 452-3
- (76) A.D.PETROV et E.P.KAPLAN, Zhur Obshehei Khim., 1954, 24, 1355-60
- (77) P.J.ASHWORTH, G.H.WHITHAM et M.C.WHITING, J.chem.Soc. 1957, 4633-40
- (78) K.E.SCHULTE, I.MLEINEK et K.H.SCHAR, Arch.Pharm., 1958, 291, 227-237
- (79) J.F.LABARRE, Compt.rend., 1961, 252, 1169-71
- (80) P.E.HOCH et J.M.CLEGG, U.S., 2, 951, 098, Aug. 30, 1960
- (81) J.COLONGE, G.DESCOTES et G.POILANE, Bull.Soc.chim.France, 1959,
408-12
- (82) G.SMETS, Trav.Chim.Gén.Univ.Louvain, 1942, p.47
- (83) K.E.SCHULTE et M.GOES, Arch.Pharm., 1957, 290, 118-130
- (84) A.D.PETROV et E.P.KAPLAN, Zhur Obshehei Khim., 1955, 25, 1323-7
- (85) A.KIRRMANN, Bull.Soc.chim.France, 1926, 39, p.698

- (86) H.KESKIN, R.E.MILLER et F.F.NORD, J.org.Chem., 1951, 16, p.199
- (87) L.HENRY, Chem.Ber., 1873, 6, p.728
- (88) L.HENRY, Chem.Ber., 1875, 8, p.398
- (89) R.LESPIAU, Ann.Chim., 1897, (7), 11, p.286
- (90) MENSCHUTKIN, Z.physik.Chem., 1890, 6, p.41
H.T.CLARKE, J.chem.Soc., 1913, 103, p.1689
T.S.MOORE, D.B.SOMERVELL et J.N.DERRY, J.chem.Soc., 1912, 101,
p.2459
J.A.HAWKINS, J.chem.Soc., 1922, 121, p.1170
- (91) CONRAD et BRUCKNER, Z.physik.Chem. 1891, 7, p.274
P.C.HAYWOOD, J.chem.Soc., 1922, 121, p.1924
S.F.ACREE et J.H.SHRODER, J.chem.Soc., 1914, 105, p.2582
- (92) D.SEGALLER, J.chem.Soc., 1914, 105, p.106
H.E.COX, J.chem.Soc., 1920, 117, p.493
- (93) G.SENTER et H.WOOD, J.chem.Soc., 1916, 109, p.681
E.H.MADSEN, J.chem.Soc., 1913, 103, p.965
- (94) J.B.CONANT et N.R.KIRNER, J.amer.chem.Soc., 1924, 46, 232-252
- (95) J.B.CONANT et HUSSEY, J.amer.Chem.Soc., 1925, 47, p.476
- (96) J.B.CONANT, N.R.KIRNER et HUSSEY, J.amer.chem.Soc., 1925, 47, p.
- (97) M.TAMELE, C.J.OTT, K.E.MARPLE et G.HEANE, Ing.Eng.Chem., 1941
33, 115-120
- (98) R.GELIN, Thèse Faculté des Sciences, Lyon, 1954
- (99) FINKELSTEIN, Ber., 1910, 43, p.1528
- (100) L.W.ANDREWS, J.amer.chem.Soc., 1903, 25, p.756
- (101) M.LETORT, Bull.Soc.chim.France, 1942, 1-54
- (102) A.A.FROST et R.G.PEARSON, Kinetics and Mechanism, New-York,
London, 1963
- (103) P.SOUCHAY, Chim.anal., 1959, 41, 445-455 et 471-476
- (104) G. LE GUILLANTON, Bull.Soc.chim.France, 1963, 2359-2375
- (105) F.L.LAMBERT et K.KOBAYASHI, J.org.chem., 1958, 23, 773-774
- (106) J.H.HOOK, H.LETAW et A.H.GROPP, J.phys.Chem., 1954, 58, 81-83
- (107) H.LETAW et A.H.GROOP, J.phys.chem., 1953, 7, 964-965
- (108) R.L.PECOSK et A.S.JUVET, Anal.chem., 1955, 27, 165-166
- (109) J.J.LINGANE et H.A.LAITINEN, Ind.Eng.chem., Anal.Ed., 1939, 11,
504-505
- (110) W.R.LEWIS et F.W.QUACKENBUSH, J.Am.oil Chemist's Soc., 1949,
26, 53-57

- (111) T.ISSHIKI et K.TADA, Pharm.bull.(Japon), 1965, 3, 272-274
- (112) G.SCHOBER et V.GUTMANN, Z.Electrochem, 1959, 63, 274-277
- (113) M.B.NEIMAN, A.V.RYABOV et E.M.SHEYANOVA, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 1949, 68, 1065, 8
- (114) A.KIRRMANN, E.SAITO et P.FEDERLIN, J.chem.phys., 1952, 49, C154-8
- (115) E.S.LEVIN et Z.I.FODIMAN, Zhur.Fiz. Khim., 1954, 28, 601-12
- (116) F.L.LAMBERT et K.KABAYASHI, J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 5324-8
- (117) M.V.STACKELBERG et W.STRACKE, Z.Electrochem., 1949, 53, 118-25
- (118) A.KIRRMANN et M.KLEINE-PETER, Bull.Soc.chim.France, 1957, 894-9
- (119) M.KLEINE-PETER, Bull.Soc.chim.France, 1957, 7, 899-904
- (120) G.W.C.MILNER, The Principles and Applications of Polarography, London, New-York, 1962
- (121) I.M.KOLTHOFF et J.J.LINGANE, Polarography, New-York, London, Vol.II 1952
- (122) P.FEDERLIN, F.MEZION et S.PIEKARSKI, C.R.Acad.Sciences, 1962, 255, p.1349
- (123) P.FEDERLIN, F.MEZION et S.PIEKARSKI, C.A.Acad.Sciences, 1962, 255, p.1394
- (124) S.PIEKARSKI, F.MEZION et P.FEDERLIN, C.R.Acad.Sciences, 1964, 259, p.151
- (125) E.SAITO, Bull.Soc.chim.France, 1951, p.957
- (126) H.NORMANT et R.MANTIONE, C.R.Acad.Sci.Paris, 1964, 259, 1635-1637
- (127) P.CRESSON, C.R.Acad.Sci.Paris, 1965, 261, 1707-1709
- (128) W.SMADJA, C.R.Acad.Sci.Paris, 1964, 258, 5461-5464
- (129) T.L.JACOBS, R.AKAWIE et R.G.COOPER, J.amer.chem.Soc., 1951, 73, p.1273
- (130) R.ROMANET et B.WOSTKOWIAK, Bull. Soc.chim.France, 1962, p.805
- (131) R.ROMANET, J.BAINVEL et B.WOSTKOWIAK, Bull.Soc.chim.France, 1963, p.978
- (132) J.BODE, Ann.Pharm., 1892, 267, 286
- (133) F.KRAFFT et G.HEIZMANN, Ber., 1900, 33, 3587
- (134) I.J.RINKES, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 1920, 39, 704; 1927, 46, 268
1928, 48, 960
- (135) H.G.VIEHE et M.REINSTEIN, Angew.Chem., 1964, 76 (12), 537
- (136) J.FICINI et C.CARBARA, Bull.Soc.Chim.France, 1964, (4), 871-3
- (137) J.CHAUVELIER et M.GAUDEMAR, C.R.Acad.Sci.Paris, 1951, 232, 167
- (138) A.WOHL, Ber., 1886, 19, 1840

- (139) M.DELEPINE, Bull.Soc.chim.France, 1895, 3, 13, 358
- (140) M.DELEPINE, Bull.Soc.chim.France, 1897, 3, 17, 291
- (141) M.DELEPINE et A.JAFFEUX, Bull.Soc.chim.France, 1922, 4, 31, 108
- (142) A.PENANHOAT-JAFFEUX, Thèse Faculté de Pharmacie, Paris, 1921
- (143) F.L.HAHN et H.WALTER, Ber., 1921, 54, 1531
- (144) A.MARSZAK-FLEURY, Ann.chim.Paris, 1958, 13, 3, 656-711
- (145) O.SCHLICHTING et K.KLAGER, U.S.A.P., 1944, N°2, 340 701
- (146) G.F.HENNION, J.J.SHEEHAN, D.E.MALONEY et E.G.TEACH, J.amer.
chem.Soc., 1953, 75, 1653
1953, 75, 4297-4300
- (147) A.W.JOHNSON, J.chem.Soc., 1946, 1009
- (148) J.ROBIN, C.R.Acad.Sci., 1929, 189, 252
- (149) G.F.HENNION et K.W.NELSON, J.amer.chem.Soc., 1957, 79, 2142-5
Chem.Abstr. 1957, 51, 7356e
- (150) G.F.HENNION et A.C.PERRINO, J.org.Chem., 1962, 26, 1073-9
- (151) N.R.EASTON et R.D.DILLARD, J.org.Chem., 1963, 28(9), 2465-8
- (152) N.R.EASTON, D.R.CASSIDY, et R.D.DILLARD, J.org.Chem.: 1963, 28, 448
- (153) W.J.DORAN et N.R.EASTON, U.S.3, III, 542 (Cl.260.584) Nov.19, 19
Appl. July 20, 1960
- (154) W.REPPE, Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Ace-
tylens and Kohlenoxyds, Berlin, 194
Acetylene Chemistry, New-York, 1949
Experienta, 1949, 5, 93
- (155) J.W.COPENHAVER et M.H.BIGELOW, Acetylene and Carbon Monoxide
Chemistry New-York, 1949
- (156) B.C.L.WEEDON, Progress in Organic Chemistry London, 1952, p.13
- (157) W.E.HANFORD et D.E.SARGENT, Gilman's Organic Chemistry, New-Yor
1953, vol.IV, 1080
- (158) C.GARDNER, V.KERRIGAN, J.D.ROSE et B.C.L.WEEDON, J.chem.Soc.,
1949, p.780
- (159) J.D.ROSE et R.A.GALE, J.chem.Soc., 1949, p.792
- (160) R.F.PARCELL et C.B.POLLARD, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 2385-6
1950, 72, 3312-13
- (161) V.WOLF, Liebigs Ann., 1952, 576, 35-45; 1955, 592, 222-44
- (162) J.P.GUERMONT, Mem.Serv.Chim.Etat, Paris, 1955, 40, 147-66
- (163) J.L.NEUMEYER et J.G.CANNON, J.Pharm.Sci., 1962, 51, 804-6
- (164) J.H.BIEL, U.S., 2830-048, Apr.8, 1958

- (165) J.H.BIEL et F.DI PIERRO, J.amer.chem.Soc., 1958,80,4609-4614
- (166) I.G.FARBEN Ind., Brit.510,904,Auh.10,1939; B.F.,1949,n°839875
- (167) J.V.BRAUN, B.FRUSSGANGER et M.KUHN, Ann.chem., 1925,445,p.20
- (168) J.V.BRAUN et L.TAUBER, Ann.chem.,1927,458,102
- (169) W.H.CAROTHERS, U.S.P.,1938,N°2.110.199
- (170) E.R.H.JONES, I.MARSZAK et H.BADER, J.chem.Soc.,1947, p.1578
- (171) I.MARSZAK et A.MARSZAK-FLEURY, C.R.Acad.Sci.,1948,226,p.1289
- (172) I.MARSZAK, A.MARSZAK-FLEURY, J.JACOB et G.MONTEZIN, C.R.Acad. Sci., 1950, 231,80,186
- (173) I.MARSZAK, M.DIAMENT et J.P.GUERMONT, Mém.Serv.Chim.Etat,1950, 35,p.69
- (174) I.MARSZAK et M.MOULKES, Journées Internationales de l'Analyse et des Essais, 1950, 367
- (175) I.MARSZAK et A.MARSZAK-FLEURY, Bull.Soc.chim.France, 1950,p.1305
- (176) I.MARSZAK, R.EPSZTEIN et J.JACOB, C.R.Acad.Sci.,1950,231, p.1578
- (177) I.MARSZAK, J.P.GUERMONT, R.EPSZTEIN et J.JACOB, C.R.Acad.Sci., 1951,233, p.530
- (178) I.MARSZAK et M.KOULKES, Mém.Sem.Chim.Etat, 1951,36,427-31
- (179) I.MARSZAK, C.R.Acad.Sci.,1949,228, p.1501
Bull.Soc.chim.France, 1952,19, p.777;1953,20, p.852
- (180) I.IWAI et Y.YURA, Chem.Parm.Bull.(Tokyo), 1963,11 (8),1049-54
- (181) B.A.S F.,Ger.,1,104,945 (Cl.12.) Appl.Féb.10,1960
- (182) J.COLONGE et G.POILANE, Bull.Soc.chim.France, 1955,502-3
- (183) I.MARSZAK et M.MOULKES, Bull.Soc.chim.France, 1956,93-6
- (184) A.MARSZAK-FLEURY, Bull.Soc.chim.France, 1958,480-3
- (185) S.A.VARTANYAN, SH.O.BADANYAN et A.V.MUSHEGYAN, Izv.Akad.Nauk Arm.SSR, Khim. Nauk, 1963, 16(6), 547-57
- (186) V.A.ENGELHARDT, J.amer.chem.Soc., 1956,78,107-9
- (187) I.MARSZAK, J.P.GUERMONT et R.EPSZTEIN, Mém.Serv.Chim.Etat (Paris) 1951,36, 301-8
- (188) P.LEBEAU, Bull.Soc.chim.France, 1905, 3 ,33, p.1092
- (189) I.MARSZAK et R.EPSZTEIN, Bull.Soc.chim.France, 1952, p.441
- (190) R.EPSZTEIN, M.OLOMUCKI et I.MARSZAK, Bull.Soc.chim.France, 1953 p.952
- (191) I.MARSZAK, R.EPSZTEIN et M.OLOMUCKI, C.R.Acad.Sci.1952,235, p.1409
- (192) J.JACOB, I.MARSZAK, P.EPSZTEIN, M.OLOMUCKI et J.P.GUERMONT, C.R.Acad.Sci., 1953, 237, p.1289

- (193) K.N.CAMPBELL, F.C.FATORA et B.K.CAMPBELL, J.org.Chem., 1952,17,
p.II4I
- (194) Ch.DUFRAISSE, J.LEFRANCOQ et P.BARBIERI, C.R.Acad.Sci., 1950,
69, p.380
- (195) Ch.DUFRAISSE, A.ETIENNE et P.BARBIERI, C.R.Acad.Sci., 1951,232
p.I043
- (196) FRIEDMAN, Abstracts of papers 116 th.ACS Nat.Meeting, 1949,
Sept. p.5 M
- (197) N.G.GAYLORD, Experimentia, 1954, 10, p.166
- (198) N.G.GAYLORD, Experimentia, 1954,10, p.423
- (199) J.C.HABLOT, Thèse Faculté des Sciences, Lyon, 1965
- (200) K.ZEILE et H.MEYER, Ber.dtsch.Chem.Ges., 1942, 75, p.356;
1949, 82, p.267
- (201) A.MONDON, Liebigs Ann., 1952, 577, p.I85
- (202) GRÜN et HALDEN, Chem.Zentr., 1924, 1, p.I458
- (203) WATERMAN, BERTRAM et VAN WESTEN, J.Soc.Chem.Ind., 1929,48, 50T
- (204) YU.S.ZAL'KIND et B.I.MIKHANT'EV, J.Gen.chem.U.S.S.R., 1941,11,
p.92; Chem.Abstr. 1941,35, 6566
- (205) R.A.RAPHAEL, J.chem.Soc., 1947, p.805
- (206) AHMAD et STRONG, J.amer.chem.Soc., 1948, 70, p.I699
- (207) HEILBRON, JONES et SONDHEIMER, J.chem.Soc. 1947, p.I586
- (208) AHMAD, BUMPUS et STRONG, J.amer.chem.Soc., 1948, 70, p.3391
- (209) ADKINS et BURKS, Org.Syntheses, 1947,27, p.76
- (210) KELBER, Ber., 1916, 49, p.55
- (211) ADKINS et BILLICA, J.amer.chem.Soc., 1948, 70, p.695
- (212) DU PONT, B.P., 533648, U.S.P., 2.194.362; Chem.Abstr., 1942,
36, p.I04; 1940, 34, p.4747
- (213) PAUL et HILLY, Bull.Soc.chim.France, 1939, 429-30
- (214) A.F.THOMPSON et S.B.WYATT, J.amer.chem.Soc., 1940, 62, 2555-6
- (215) Yu.S.ZAL'KIND et I.M.GVERDTSITELI, J.Gen.Chem., U.S.S.R., 1939,
9, 855-62
- (216) Yu.S.ZAL'KIND et N.D.KHUDEKOVA, J.Gen.Chem., U.S.S.R., 1940,
10, 521-6
- (217) Yu.ZAL'KIND et B.I.MIKHANT'EV, J.Gen.Chem., U.S.S.R., 1941,11,
92-8
- (218) I.M.GVERDTSITELI et N.S.PATARAYA, J.Gen.Chem., U.S.S.R., 1949,
19, I48I-4; Zhur.Obschei.Khim., 1942,19, 1479-82
- (219) I.M.GVERDTSITELI et SH.G.MAKADZE, Sbonik Statei Obshechi Khim.
1952,2, 952-5

- (220) I.M.GVERDTSITELI et Ch.KOBULADZE, Tr.Tbilissk.Gos.Univ., 1961, 80, 95-101
- (221) L.KH.FREIDLIN et YU.YU.KAUP, Izv.Akad.Nauk SSSR Otd.Khim.Nauk 1963, 166-70
- (222) L.KH.FREIDLIN et YU.YU.KAUP, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd Khim.Nauk, 1963, 742-8
- (223) L.KH.FREIDLIN et YU.YU.KAUP, Izv.Akad.Nauk SSSR, Sew.Khim., 1964, 12, 2152-6
- (224) ARONSTEIN et HOLLEMANN, Ber., 1889, 22, 1181
- (225) MOUREU et DELANGE, Comp.rend. 1901. 132, p.988; 1903, 136, p.552
Bull.Soc.chim.France, 1903, 29, 648, 663-664
- (226) SCHWENK, PAPA, WHITMAN et GINSBERG, J.org.Chem., 1944, 9, p.175
- (227) TRAUBE et PASSARGE, Ber., 1916, 49, p.1692
- (228) ARNAUD, Comp.rend., 1896, 122, p.1000
- (229) H.LINDLAR, U.S., 2, 681, 938 June 22, 1954
- (230) B.A.S.F., Brit.871, 804, June 28, 1961
- (231) S.N.A.M., S.p.A. Neth.Appl. 6,405,225 (Cl.C₀₇b), Nov.11, 1964,
Ital.Appl.May.10, 1963
- (232) T.KABE et I.YASUMORI, Nippon Kagaku Zasshi, 1964, 85(7), 410-415
- (233) G.DUPONT, Bull.Soc.chim.France, (5)3, 1030-5
- (234) Kh.V.BAL'YAN, A.A.PETROV et YU.I.PORFIR'EVA, Zhur.Obshechi Khim., 1957, 27, 365-70; 1956, 26, 1918-26
- (235) J.Gen.Chem., U.S.S.R. 1954, 24, 2145-54 (mêmes auteurs que 234)
- (236) A.K.NELSON et A.D.F.TOY, U.S., 3, 146,255 (Cl.260,461) Aug.25, 1964 Appl.Sept.12, 1962
- (237) D.V.SOKOL'SHU et N.F.NOSKOVA, Tr.Inst.Khim.Nauk, Akad.Nauk Kaz, S.S.S.R., 1962, 8, 90-9
- (238) G.C.BOND et P.B.WELLS, J.Catalysis, 1965, 4(2), 211-9
- (239) H.W.FLEMING, U.S.3,155,739 (Cl.260-677), Nov.3, 1964, Appl.July 17, 1959
- (240) G.C.BOND et G.WEBB, Platinum Metals Rev., 1963, 6, n°1, 12-19
- (241) DISTILLERS Co Ltd, Brit.888,999 Feb.7; 1962, App.July 7, 1959
- (242) A.F.THOMPSON et E.N.SHAW J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 363-6
- (243) CHEMETRON CORP., Fr.1, 371, 602 (Cl.C07C) sept.4, 1964; U.S. Appl.octo.29, 1962
- (244) CHEMETRON CORP., Brit. 950,952 (Cl.Bolj.), Mar.4, 1964; U.S. Appl.Mar.2, 1959
- (245) K.H.BOURNE et P.D.HOLMES, Brit.861, 995, Mar.1, 1961
- (246) K.W.GREENLEE et W.C.FERNELIUS, J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 2505

- (247) K.N.CAMPBELL et L.T.EBY, J.amer.chem.Soc., 1941,63,216-18
- (248) N.A.DOBSON, G.EGLINTON, M.KRISHNAMURTI, R.A.RAPHAEL et R.G.WILLIS, Tetrahedron 1961,16, 16-24
- (249) B.B.ELSNER et P.F.M.PAUL, J,chem.Soc., 1953, p.3156
- (250) A.L.HENNE et K.W.GREENLEE, J.amer.chem.Soc., 1943,65, 2020-3
- (251) L.CROMBIE, J.chem.Soc., 1952, p.4338
- (252) R.A.RAPHAEL et C.M.ROXBURGH, J.chem.Soc., 1952, p.3875
- (253) F.SONDHEIMER, J.chem.Soc., 1950,p.877
- (254) D.R.HOWTON et R.H.DAVIS, J.org.Chem., 1951,16, p.1405
- (255) K.CAMPBELL, F.C.FATORA et K.H.CAMPBELL, J.org.Chem.,1952,p.1147
- (256) A.J.BIRCH, Quart.Rev., 1950; 4, p.69
- (257) A.HENNE et K.W.GREENLEE, J.amer.chem.Soc., 1943, 65, p.2020
- (258) E.FISCHER, Ann., 1912, 394, p.361
- (259) ARONSTEIN et HOLLEMAN, Ber., 1889,22, p.1181
- (260) W.REPPE, A.ROTHHAAS, O.SCHMIDT et R.LÜHDEMANN, U.S.2,207,070, Ju
- (261) I.G.FARBEN A-G, Ger. 695,773, Aug.1, 1940 (Cl.12, 19.01)
- (262) A.AUERHAHN et R.STADLER, I.G.FARBEN A-G, U.S.2,210,828, Aug.6
- (263) R.A.RAPHAEL et F.SONDHEIMER, J.chem.Soc., 1950, p.3185
- (264) F.E.DEATHERAGE et J.B.BROWN, J.Amer.Oil Chem.Soc., 1951,28,p.2
- (265) J.D.CHANLEY et H.SOBOTKA, J.amer.chem.Soc., 1949,71, p.4140
- (266) W.OROSHNIK. G.KARMAS et A.D.MEBANE, J.amer.chem.Soc., 1952,74, p.295 et p.3007
- (267) W.TRAUBE et W.PASSARGE, Ber.dtsch.Chem.Ges.,1916,49, p.1692
W.I.PATTERSON et V.DU VIGNEAUD, J.biol.Chem.,1938,23,p.327
- (268) GUERMONT, Compt.rend., 1953,237, 1098-1100
- (269) G.C.BOND et J.SHERIDAN, Trans.Faraday Soc.,1952,48, 651-658
- (270) F.H.JARDINE, J.A.OSBORN, G.WILKINSON et J.F.YOUNG, Chem.Ind. (Londres) 1965,13,p.560
- (271) YU.S.ZAL'KIND et L.P.CHIGAGIDZE-CHANTURISHVILI, J.Gen.Chem. U.S.S.R., 1950,20,757-63
- (272) I.M.GVERDTSITELI et SH.G.MIKADZE, Zhur.Obschei Khim.,1951,21, 1476-9; J.Gen.chem.U.S.S.R., 1951,21, 1609-11
- (273) TU.S.ZAL'KIND et E.E.MARTINSON, J.Gen.chem.U.S.S.R.,1936,6, 1085-8
- (274) K.N.CAMPBELL et M.J.O'CONNOR, J.amer.chem.Soc., 1939,61, 2897-
- (275) N.A.KHAN, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, p.3018

- (276) A.MONDON, Liebigs Ann., 1952, 577, p.185
- (277) G.VAVON, Bull.Soc.chim.France, 1927, IV 41, p.1253
- (278) M.BOURGUEL, Bull.Soc.chim.France, 1932, IV 51, p.253
- (279) A. et L.FARKAS, Trans.Faraday Soc., 1939, 33, p.837; 1939, 35, p.906; J.amer.chem.Soc., 1938, 60, p.22
- (280) J.HOMITI et M.POLANYI, Trans.Faraday Soc., 1934, 30, p.1164
- (281) G.TWIG, Discussions of the Faraday Society, 1950, N°8, p.152
- (282) P.ROMANET, C.R.Acad.Sci.Paris, 1953, 236, 1044,1176,1677
- (283) L.CROMBIE J.chem.Soc., 1952, p.4338
- (284) R.A.RAPHAEL et C.M.ROXBURGH, J.chem.Soc., 1952, p.3875
- (285) J.ATTENBURROW et col., J.chem.Soc., 1952, p.1094
- (286) G.BREDIG, Z.Phys.Chem., 1894, 13, 289-326
- (287) N.F.HALL et M.R.SPINKLE, J.amer.chem.Soc., 1932, 54, 3469-3485
- (288) G.VEXLEARSCHI et P.RUMPF, Comp.rend., 1951, 233, 1630-1
- (289) G.VEXLEARSCHI et P.RUMPF, Comp.rend., 1953, 236, 939-42
- (290) G.VEXLEARSCHI, Comp.rend., 1949, 228, 1655-6
- (291) F.KIEFFER et P.RUMPF, Comp.rend., 1950, 230, 1874-6
- (292) G.VEXLEARSCHI, Bull.Soc.chim.France, 1956, 577-613
- (293) BENNET, BROOKS et GLASSTONE, J.chem.Soc., 1935, p.1827
- (294) M.GILLOIS et P.RUMPF, Bull.Soc.chim.France, 1954, p.112
- (295) S.P.PALIT, J.of.Ind.chem.Soc., 1948, 25, 127-128
- (296) F.HITZLER, Z.Naturforsch, 1948, 3b, 234-241
- (297) H.G.GRIMM, Z.für Elektrochemie, 1925, 31, 474-480
- (298) H.C.BROWN, Science, 1946, 103, 385-387
- (299) HIXON et JONES, J.amer.chem.Soc., 1927, 49, p.1786
- (300) W.REPPE, Liebigs Ann., 1955, 596, 1-5
- (301) C.MANNICH et F.T.CHANG, Ber., 1933, 66, p.418
- (302) D.D.COFFMANN, J.amer.chem.Soc., 1935, 57, p.1978
- (303) G.AKERLOF, J.amer.chem.Soc., 1932, 54, p.4125
- (304) B.A.S.F., Ger., 897,558, Nov.23,1953 (Cl.12₀,19₀₃)
- (305) B.A.S.F., Brit., 749,156, May-16, 1956
- (306) L.MICHELIS et M.MIZUTANI, Z.Phys.Chem., 1925, 16, p.135
- (307) A.L.HENNE et K.W.GREENLEE, J.amer.chem.Soc., 1945, 67, p.484
- (308) M.S.NEUMAN et J.WOTIZ, J.amer.chem.Soc., 1949, 71, p.1292
- (309) C.L.LEESE et R.A.RAPHAEL, J.chem.Soc., 1950, p.2728

- (310) L.J.HAYNES et E.R.H.JONES, J.chem.Soc., 1946, p.954
- (311) K.ZEILE et H.MEYER, Ber.dtsch.Chem.Ges., 1942, 75, p.356
1949; 82, p.267
- (312) H.B.HENBEST, E.R.H.JONES et I.M.S.WALLS, J.chem.Soc., 1949,
2696-2700, 1950, 3646-3650
- (313) E.M.F.FOWLER et H.B.HENBEST, J.chem.Soc., 1950, 3642-3645
- (314) ROCHE PRODUCTS Ltd, Brit., 617, 482, Fèb.7, 1949
- (315) R.D.SCHUETZ et W.H.HOUFF, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 1899-1841
- (316) A.D.PETROV, YU.I.PORFIR'EVA et G.I.SEMENOV, Zhur.Obshchei Khim.
1957, 27, 1175-1178
J.Gen.Chem.U.S.S.R., 1957, 27, 1258-1261
- (317) M.GAUDEMAR, Comp.rend., 1951, 233, p.64
- (318) W.HUBER et A.BUSINGER, U.S.2, 540, 116, Fèb.6, 1951
- (319) A.D.PETROV et E.D.KAPLAN, Zhur Obshchei Khim, 1955, 25, 1323-1327
J.Gen.Chem.U.S.S.R., 1955, 25, 1269-127
- (320) S.REFORMATSKY, Ber.deutsch.Chem.Ges., 1887, 20, p.1210
J.prakt.Chem., 1896, 54, p.469
- (321) C.PREVOST et M.GAUDEMAR, Comp.rend., 1954, 239, p.282
- (322) M.GAUDEMAR, Comp.rend. 1954, 239, p.1303
- (323) M.GAUDEMAR, Thèse, Paris, 1956
Ann.Chimie, 1956, II, p.161
- (324) C.PREVOST, M.GAUDEMAR et M.ANDRAC, Comp.rend., 1957, 245, p.2054
- (325) F.GAUDEMAR-BARDONE, Thèse, Paris, 1958
- (326) M.GAUDEMAR, Comp.rend. 1958, 246, p.1239
- (327) M.GAUDEMAR, Bull.Soc.chim.France, 1959, p.1475
- (328) C.PREVOST et collaborateurs, Bull.Soc.chim.France, 1959, p.679
- (329) P.LAUGER, M.PROST et R.CHARLIER, Helv.Chem.Acta, 1959, 42, p.2379
- (330) R.SKOWRONSKI et W.CHODKIEWICZ, Comp.rend. 1960, 251, p.547
- (331) L.MIGINIAC, Thèse, Paris, 1962
- (332) M.GAUDEMAR, Bull.Soc. chim.France, 1962, p.974
- (333) C.PREVOST et collaborateurs, Bull.Soc.chim.France, 1963, p.1885
- (334) M.GAUDEMAR, Comp.rend. 1962, 254, p.1100
- (335) L.ZAKHARKINETO et Y.OKHLOBYSTIN, Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R.,
1963, p.1963
- (336) M.GAUDEMAR, Bull.Soc.chim.France, 1963, p.1475
- (337) M.ANDRAC, Thèse, Paris, 1965
- (338) G.LUCAKS, Thèse, Paris, 1965

- (339) N.C.CAPMAN, W.CHODKIEWICZ et P.CADIOT, Tetrahedron Letters, 1965, 21 p.1619
- (340) M.GAUDEMAR et S.TRAVERS, Comp.rend., 1966, 262, 139-141
- (341) R.HAMELIN, Bull.Soc.chim.France, 1961, p.684
- (342) R.HAMELIN, Bull.Soc.chim.France, 1961, p.915
- (343) C.PREVOST, Thèse, Paris, 1956
- (344) M.ANDRAC, Comp.rend.1959, 248, p.1356
- (345) T.L.JACOBS, Organic Reactions, 1939, 5, p.1
- (346) J.GIRARD, Ann.chim., 1930, 13, p.366
- (347) I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES et H.P.KOCH, J.chem.Soc., 1942, p.735
- (348) F.SONDHEIMER, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, p.4040
- (349) P.L.VIGUIER, Ann.Chim., 1913, 28, p.447
- (350) R.A.RAPHAEL et F.SONDHEIMER, J.chem.Soc., 1950, p.115
- (351) R.A.RAPHAEL et F.SONDHEIMER, J.chem.Soc., 1951, p.2693
- (352) A.L.KRANZFELDER et R.R.VOGT, J.amer.chem.Soc., 1938, 60, 1714-1716
- (353) L.S.SMITH et M.BAYLISS, J.org.Chem., 1941, 6, 437-442
- (354) L.I.SMITH et J.NICHOLS, J.org.Chem., 1941, 6, 489-506
- (355) W.G.YOUNG et J.D.ROBERTS, J.amer.chem.Soc., 1946, 68, 649-652
- (356) R.DURAND, J.CURE et L.PIAUX, Comp.rend., 1964, 258, p.240-242
- (357) L.I.ZAKHARKIN, Doklady Akad Nauk S.S.S.R., 1955, 105, 985-988
- (358) P.L.VIGUIER, Ann.Chim., 1913, (8), 28, p.481
- (359) T.HERBERTZ, Chem.Ber., 1952, 85, 475-482
- (360) M.F.SHOSTAKOVSKI, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 1957, 111, 1250-1253
- (361) M.H.DURAND, Bull.Soc.chim.France, 1961, 12, 2596-2401
- (362) TSCHITSCHIBABIN, J.prakt.Chem., 1906, 73, p.326
- (363) SHDANOWITSCH, J.Russ.Phys.Chem.Soc., 1910, 42, p.1279
- (364) N.V.DENO, J.amer.chem.Soc., 1947, 69, 2233-2234
- (365) C.F.H.ALLEN et C.O.ADENS, J.Org.Synthèses, 1945, 25, 92-94
- (366) F.Y.PERWESEN, Chem.Abstr., 1950, p.1008
- (367) J.WIEMANN et M.CHAPERON, Compt.rend., 1951, 232, 2332-3
- (368) C.PREVOST, M.GAUDEMAR et J.HONIGBERG, C.R.Acad.Sci., 1950, 230, p.1186
- (369) J.COLONGE et R.GELIN, Bull.Soc.chim.France, 1954, p.208
- (370) J.COLONGE et R.GELIN, Bull.Soc.chim.France, 1954, p.797
- (371) W.H.PERKIN et J.L.SIMONSEN, J.chem.Soc., 1907, 91, p.840

- (372) W.G.DAUBEN, J.W.Mc.FARLAND, ROGAN, J.org.Chem., 1961, 26, p.297
- (373) K.E.SCHULTE, J.REISCH et H.LANG, Chem.Ber., 1963, 91, p.840
- (374) K.E.SCHULTE, J.REISCH et A.MOCK, Arch.Pharm., 1962, 295, p.627
- (375) J.C.HABLOT, Thèse, Lyon, 1965
- (376) R.GELIN, Thèse, Lyon, 1954
- (377) HALER et BAUER, C.R.Acad.Sci., 1910, 150, p.582
- (378) LOCQUIN et SUNG WOUSENG, C.R.Acad.Sci., 1922, 174, p.1427
L.LEERS, Bull.Soc.chim.France, 1926, 39, p.421
- (379) M.S.SCHECHTER et F.B.LA FORGE, U.S.P., 574, 500 Nov.13 (1951)
- (380) M.S.SCHECHTER, N.GREEN et F.B.LAFORGE, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 4902-6
- (381) S.H.HARPER et coll., J.chem.Soc., 1951, 2445-9; 1950, p.3552
- (382) K.E.SCHULTE, I.MLEINEK et K.H.SCHAR, Arch.Pharm., 1958, 291, 227-237
- (383) K.E.SCHULTE et K.P. REISS, Chem.Ber., 1954, 87, 964-70
- (384) J.COLONGE, G.DESCOTES et G.POILANE, Bull.Soc.chim.France, 1959, 408-12
- (385) J.COLONGE et G.POILANE, Bull.Soc.chim.France, 1955, 499-501
- (386) J.COLONGE et G.POILANE, C.R., 1954, 238, 117-119
- (387) B.RIEGEL et W.M.LILIENFELD, J.amer.chem.Soc., 1945, 67, p.1273
- (388) J.C.BARDHAN, Chem.and Ind., 1936, p.879
J.chem.Soc., 1936, p.1848
- (389) P.RUGGLI et MAEDER, Helv.Chim.Acta, 1942, 25, p.936
- (390) J.P.STEVENS et R.H.BEUTEL, J.amer.chem.Soc., 1943, 65, p.450
- (391) W.E.BACHMANN et R.H.HOLMEN, J.amer.chem.Soc., 1951, 73, p.3660
- (392) A.BIRCH et MURRAY, J.chem.Soc., 1951, p.1888
- (393) D.NASIPURI et J.ROY, J.chem.Soc., 1960, p.1571
- (394) D.NASIPURI, A.C.CHAUDHURI et J.ROY, J.chem.Soc., 1958, p.2734
- (395) M.VISCONTINI et N.MERCKLING, Helv.Chim.Acta, 1952, 35, p.2280
- (396) M.VISCONTINI et H.KOHLER, Helv.Chim.Acta, 1954, 37, p.41
- (397) J.KORMAN, J.org.Chem., 1957, p.848
- (398) D.K.BANERJEE et K.M.SIVANANDAN, J.org.Chem., 1961, 26, p.1634
- (399) B.RIEGEL et W.M.LILIENFELD, J.amer.chem.Soc., 1945, 67, p.1273
- (400) S.ARCHER et M.G.PRATT, J.amer.chem.Soc., 1944, 66, p.1956
- (401) A.C.COPE et G.M.WOOD, J.amer.chem.Soc., 1957, 79, p.3885

- (402) S.GELIN, Thèse, Lyon, 1963
- (403) W.H.PUTHERBAUCH, F.W.SWAMER et C.R.HAUSER, J.amer.chem.Soc.,
1952, 74, p.3438
- (404) Organic Synthèses, 1957,37, p.32
- (405) L.CLAISEN, Chem.Ber., 1905, 38, p.709
- (406) W.DIECKMANN et A.WITTMANN, Chem.Ber., 1922,55, p.3331
- (407) J.WISLICENUS, Ann.chem., 1877,186, p.222
- (408) J.WISLICENUS, Ann.chem., 1878,190,p.268
- (409) H.MEERWEIN, Ann.chem., 1913, 398, p.200
- (410) N.F.ALBERTSON, J.amer.chem.Soc., 1950,72, p.2597
- (411) H.SCHENKEL et M.SCHENKEL-RUDIN, Helv.Chim.Acta, 1948,31,p.522
- (412) H.SCHLESINGER et coll., J.amer.chem.Soc., 1953, 75, p.199
- (413) S.W.CHAIKIN et W.G.BROWN, J.amer.chem.Soc., 1949,71, p.122
- (414) E.WIBERG et R.BAUER, Z.Natuforsch, 1952, 7b, p.58
- (415) A.M.SOLDATE, J.amer.chem.Soc., 1947, 69, p.987
- (416) W.C.PRICE, H.C.LONGUET-HIGGINS, B.RICE et T.F.YOUNG, J.chem.Phys.
1949,17, p.217
- (417) J.WISLICENUS, Ann.chem., 1883, 219, p.309
GODCHOT et CAUQUIL, C.R.Acad.Sci., 1927,185, p.1202
- (418) ELBS, J.Prakt Chem., 1886, 33, 141-184
- (419) F.COUTURIER et L.MEUNIER, C.R.Acad.Sci., 1905,140, p.721
- (420) J.WISLICENUS et KAUFMANN, Ber., 1895,28, p.1323
- (421) FITTIG, Ann.Chem., 1859,110,p.27
- (422) H.MEERWEIN et R.SCHMIDT, Ann.Chem., 1925,444, p.221
W.PONNDORF, Z.Angew.Chem., 1926, 39, p.138
- (423) J.DOEUVE, Bull.Soc.chim.France, 1934, (5), 1, p.201
- (424) T.BERSIN, Z.Angew.Chem., 1940,53, p.266
- (425) H.NORMANT, C.R.Acad.Sci., 1948,226, 1734-6
- (426) R.GELIN, Thèse, Lyon, 1954
- (427) K.E.SCHULTE, J.REISCH et A.MOCK, Arch.Pharm., 1962,295, p.627
- (428) I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES, P.SMITH, et B.C.L.WEEDON, J.chem.
Soc., 1946, 54-8
- (429) M.FETIZON et P.BARANGER, Bull.Soc.chim.France, 1957, 1311-16.



T A B L E D E S M A T I E R E S

	Page
INTRODUCTION	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u>	
PREPARATION D'ALCOOLS PRIMAIRES α -ACÉTYLENIQUES ET D'HALOGENURES PRIMAIRES α -ACÉTYLENIQUES.	
<u>Chapitre I</u> - Préparation du butyne-2 ol-1.	
A. Partie bibliographique.	5
B. Partie expérimentale.	9
 <u>Chapitre II</u> - Préparation du chloro-1 butyne-2 ol-4 et du dichloro-1,4 butyne-2.	
A. Partie bibliographique.	15
B. Partie expérimentale.	16
 <u>Chapitre III</u> - Préparation d'alcools primaires α -acétyléniques.	
A. Partie bibliographique.	19
B. Partie expérimentale.	21
 <u>Chapitre IV</u> - Préparation de chlorures primaires α -acétyléniques.	
A. Partie bibliographique.	25
B. Partie expérimentale.	28
 <u>Chapitre V</u> - Préparation de bromures primaires α -acétyléniques.	
A. Partie bibliographique.	31
B. Partie expérimentale.	34

<u>Chapitre VI</u> - Utilisation des halogénures primaires α-acétyléniques en synthèse.	37
--	----

DEUXIEME PARTIE

REACTIVITE D'UN ATOME DE CHLORE PRIMAIRE EN POSITION PROPARGYLIQUE.

A. Partie théorique.	39
B. Partie expérimentale.	46
- Mode opératoire.	47
- Résultats.	48

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DE CHLORURES PRIMAIRES α-ACETYLENIQUES.

<u>Chapitre I</u> - Partie théorique et bibliographique.	75
1°/ Notions générales sur la polarographie classique.	75
2°/ Polarographie appliquée au domaine de la chimie organique.	77
3°/ Réduction polarographique d'halogénures organiques.	77
4°/ Coulométrie à potentiel contrôlé.	79

Chapitre II - Partie expérimentale.

1°/ Conditions opératoires générales.	83
2°/ Résultats obtenus dans le milieu eau-éthanol.	84
Influence du pH sur le potentiel de demi-vague.	
3°/ Résultats obtenus dans le milieu eau-méthanol, avec un électrolyte support du type R_4NClO_4 .	89
4°/ Résultats obtenus dans le milieu eau-méthanol, avec un électrolyte support du type R_4NOH .	93
5°/ Etude en fonction du temps de la variation du courant de diffusion, l'électrolyte support étant R_4NOH .	97
6°/ Réduction coulométrique.	103
7°/ Examen d'ensemble des résultats.	104.

QUATRIEME PARTIE

PREPARATION D'AMINES SECONDAIRES ET TERTIAIRES α -ACETYLENIQUES.
 HYDROGENATION CATALYTIQUE PARTIELLE ET TOTALE.
 MESURE DU pK_H DES TROIS CATEGORIES D'AMINES.

Chapitre I - Préparation des amines α -acétyléniques.

A. Partie bibliographique.	116
B. Partie théorique.	121
C. Mode opératoire et résultats.	123

<u>Chapitre II</u>	- Hydrogénation catalytique partielle et totale. d'amines α -acétyléniques.	
A.	Partie bibliographique.	128
B.	Mécanismes et théorie.	132
C.	Partie expérimentale.	139
	1°/ Mode opératoire général.	139
	2°/ Résultats de l'hydrogénation partielle.	139
	3°/ Résultats de l'hydrogénation totale.	142
<u>Chapitre III</u>	- Mesure du pK_H des amines α -acétyléniques et de leurs homologues cis éthyléniques et saturées.	
A.	Partie théorique et bibliographique.	147
B.	Mode opératoire et résultats.	151

CINQUIEME PARTIE

UTILISATION DE BROMURES PRIMAIRES α -ACÉTYLÉNIQUES DANS LA REACTION DE REFORMATSKY.

<u>Chapitre I</u>	- Condensation du bromo-1 phényl-4 butyne-2 sur des aldéhydes et des cétones.	
A.	Partie bibliographique.	171
B.	Partie théorique.	172
C.	Mode opératoire et résultats.	181
<u>Chapitre II</u>	- Préparation d'acétals α -acétyléniques par condensation des bromures primaires α -acétyléniques sur l'orthoformiate d'éthyle.	
A.	Partie bibliographique.	189
B.	Mode opératoire et résultats.	195

SIXIEME PARTIE

ALCOYLATION PAR DES HALOGENURES PRIMAIRES α -ACETYLENIQUES DE COMPOSES POSSEDANT UN GROUPEMENT METHYLENE ACTIF.

<u>Chapitre I</u>	- Bibliographie générale.	203
<u>Chapitre II</u>	- Alcoylation de β -diesters.	
	A. Partie théorique.	207
	B. Partie expérimentale	209
<u>Chapitre III</u>	- Alcoylation du cyanacétate d'éthyle et du cyanure de benzyle.	
	A. Partie théorique.	213
	B. Partie expérimentale.	215
<u>Chapitre IV</u>	- Alcoylation de composés β -dicarbonylés: acétylacétone et esters d'acides β -cétoniques.	
	A. Partie théorique.	219
	B. Partie expérimentale.	
	1°/ Mode opératoire général.	226
	2°/ Résultats de l'alcoylation par le bromo-1 butyne-2.	226
	3°/ Résultats de l'alcoylation par le bromo-1 phényl-4 butyne-2.	229
	4°/ Alcoylation de la carbéthoxy-2 cyclopentanone par le bromo-1 phényl-4 butyne-2.	233
	5°/ Alcoylation par le chloro-1 butyne-2 ol-4	235
	6°/ Alcoylation par le dichloro-1,4 butyne-2	238
	7°/ Alcoylation de l'acétylacétone par le dichloro-1,4 butyne-2.	239

<u>Chapitre V</u>	- Coupure étherée d'esters d'acides β -cétoniques. Préparation d'esters et d'acides γ -acétyléniques.	
	A. Partie théorique.	241
	B. Partie expérimentale.	244
<u>Chapitre VI</u>	- Coupure cétonique d'esters d'acides β -cétoniques en vue de la préparation de cétones γ -acétyléniques.	
	A. Partie théorique.	247
	B. Partie expérimentale.	
	1°/ Mode opératoire général.	253
	2°/ Cétones γ -acétyléniques.	253
	3°/ Cétones γ -acétyléniques possédant une fonction acide.	257
	4°/ Cétones γ -acétyléniques possédant une fonction alcool.	257
	5°/ Dicétones γ -acétyléniques.	259
	6°/ Dicétones γ -acétyléniques possédant 2 fonctions acides.	261
<u>Chapitre VII</u>	- Réduction de cétones γ -acétyléniques en vue de la préparation d'alcools secondaires et tertiaires γ -acétyléniques.	
	A. Partie théorique.	263
	B. Partie expérimentale.	
	1°/ Réduction par l'hydroborure de potassium.	267
	2°/ Réduction par les organomagnésiens.	268
<u>Chapitre VIII</u>	- Cyclisation de cétones γ -acétyléniques en composés furanniques.	
	A. Partie théorique.	273
	B. Partie expérimentale.	275

	Page
CONCLUSIONS GENERALES.	277
SPECTRES D'ABSORPTION.	281
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.	289
TABLE DES MATIERES.	305

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données par la Faculté

Acidité des β -dicétones

Vu :

Les Membres du Jury :

J.COLONGE

Ch.EYRAUD

R.GELIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 9 juin 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P.LOUIS

1885

1885

1885

1885

1885

1885

1885

1885

1885

1885

1885

1885

1885

1885

1885

